

In-situ ESR-Spektroskopie an Übergangsmetallionen in Oxidkeramiken

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
Dissertation

von Martin Figaj
aus Hamburg

1. Referent:	Prof. Dr. K. D. Becker
2. Referent:	Prof. Dr. P. Heitjans
eingereicht am:	07.02.2002
mündliche Prüfung (Disputation) am:	17.05.2002
Jahr der Veröffentlichung:	2002

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, Herrn Prof. Dr. K. D. Becker, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

M. Figaj und K. D. Becker, *An electron paramagnetic resonance study of impurities in ceria, CeO₂*, Solid State Ionics **141-142**, 507 (2001)

F. Tietz, W. Jungen, P. Lersch, M. Figaj, K. D. Becker und D. Skarmoutsos, *X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance investigations on the fluorite material $Y_{0.25}Ti_{0.15}Zr_{0.60}O_{2-x}$* , 2001 eingereicht zur Veröffentlichung bei Chemistry of Materials

Tagungsbeiträge

M. Figaj, *In situ ESR study of ceria in different atmospheres*, Workshop „Defektkontrollierte Kinetik in Festkörpern: Volumen, Grenzflächen und Methoden“, Hannover (1999)

M. Figaj und K. D. Becker, *Dotierungs-Segregation in Festkörpern mit Perowskitstruktur*, DFG-Seminar, Hünfeld (1999)

M. Figaj und K. D. Becker, *Untersuchungen an BaTiO₃-PTCR-Keramiken*, 10. GDCh-Vortragstagung „Anorganische Funktionsmaterialien“, Münster (2000)

M. Figaj und K. D. Becker, *ESR-Spektroskopie an Akzeptordotierungen in BaTiO₃*, Tagungsbeitrag DFG-Seminar, Hünfeld (2000)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	3
2.1	Die Resonanzbedingung	3
2.2	Hyperfeinwechselwirkung	6
2.3	Spin-Hamiltonoperator	9
2.4	Relaxation	10
2.4.1	Energietransfer	10
2.4.2	Linienform	11
2.5	Pulverspektren	13
2.6	Meßtechnik	13
2.7	Anpassung und Berechnung von ESR-Spektren	15
2.8	Probenumgebung	17
2.8.1	Temperierung	17
2.8.2	Gasatmosphäre	18
3	BaTiO₃	19
3.1	Kristallstruktur und Phasenübergänge	19
3.2	PTCR-Effekt	21
3.2.1	Heywang-Modell	24
3.2.2	Akzeptor-Kodotierung	26
3.2.3	Dotierungs-Segregation	26
3.2.4	Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an BaTiO ₃	29
3.3	Experimente	29
3.3.1	Probenpräparation	29

3.3.2	ESR-Untersuchungen an Mn-dotiertem BaTiO ₃	31
3.3.3	ESR-Untersuchungen an Fe-dotiertem BaTiO ₃	43
3.3.4	ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem BaTiO ₃	46
3.3.5	ESR-Untersuchungen an Gd-dotiertem BaTiO ₃	48
3.3.6	Mößbauerspektroskopie an Sn-dotiertem BaTiO ₃	50
3.3.7	Rasterkraftmikroskopie der Domänenstruktur	51
3.4	Diskussion	55
3.5	Schlußfolgerungen	61
4	CeO₂	62
4.1	Kristallstruktur und -stöchiometrie	63
4.2	Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an CeO ₂	64
4.3	Experimente	66
4.3.1	Probenpräparation	66
4.3.2	ESR-Untersuchungen an Gd in CeO ₂	66
4.3.3	ESR-Untersuchungen an Mn in CeO ₂	69
4.3.4	ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem CeO ₂	71
4.3.5	Weitere Fremdionen in CeO ₂	72
4.3.6	Alternative Präparation	73
4.4	Diskussion	75
4.5	Schlußfolgerungen	80
5	ZrO₂	82
5.1	Kristallstruktur	83
5.2	Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an ZrO ₂	84
5.3	Probenpräparation	84
5.4	Experimente	85
5.4.1	ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem Ce _{0,60} Zr _{0,40} O ₂	85
5.4.2	ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem Y _{0,24} Zr _{0,76} O ₂	86
5.4.3	ESR-Untersuchungen an Y _{0,25} Zr _{0,60} Ti _{0,15} O ₂	89
5.5	Diskussion	93
5.6	Schlußfolgerungen	95

6	MgO	96
6.1	Kristallstruktur	96
6.2	Chromdiffusion	96
6.3	Experimente und Ergebnisse	97
6.4	Diskussion	100
6.5	Schlußfolgerungen	100
7	Zusammenfassung	102

Kapitel 1

Einleitung

Die in dieser Arbeit behandelten Materialien sind Bariumtitanat (BaTiO_3), Cerdioxid (CeO_2), Zirkondioxid (ZrO_2) und Magnesiumoxid (MgO). Das Hauptinteresse der Arbeit galt der Frage, welche defektchemischen Aussagen die in-situ Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) in der Lage zu liefern ist. Dabei sollen zum einen funktionsrelevante Übergangsmetall-dotierungen untersucht werden. Zum anderen soll zur bislang ungeklärten Frage, ob in $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ mit Hilfe der ESR intrinsische elektronische Defekte beobachtbar sind, ein Beitrag geleistet werden.

Hierbei werden die ESR-Messungen durch andere Methoden wie Röntgendiffraktometrie, Mößbauerspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie unterstützt.

In den letzten beiden Jahrzehnten ist der Materialklasse der Funktionskeramiken, als welche die hier untersuchten Materialien wohl am besten klassifiziert werden können, mit ihren vielfältigen Eigenschaften zunehmende Aufmerksamkeit zuteil geworden.

Die elektrischen Eigenschaften der als stöchiometrische Stoffe meist isolierenden Keramiken wiederum sind sowohl von intrinsischen (nichtstöchiometrischen) als auch von extrinsischen (dotierten) Defekten abhängig. Da diese Defekte häufig paramagnetischer Natur sind, bietet die ESR-Spektroskopie ein wichtiges Untersuchungsverfahren zur mikroskopischen Charakterisierung.

Beim untersuchten BaTiO_3 handelt es sich in erster Linie um PTCR-Keramiken (**P**ositive **T**emperature **C**oefficient of **R**esistance, $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$). Diese enthalten sowohl Akzeptor- als auch Donatordotierungen, die als ESR-Sonden in Frage kommen. Hierbei besteht insbesondere eine auffällige Korrelation zwischen der Intensität der ESR-

Signale von Mn^{2+} und Fe^{3+} und der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Umstand soll in dieser Arbeit genauer betrachtet werden.

Cerndioxid bildet zum einen die Basis einer Reihe von Verbindungen, die als Elektrolytträger und Anodenmaterial in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC, **M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell bzw. SOFC **S**olid **O**xide **F**uel **C**ell) in Frage kommen [1]. Zum anderen besitzt das System durch seine Fähigkeit größere Mengen Sauerstoff in kurzer Zeit abgeben bzw. aufnehmen zu können Eigenschaften, die beim Einsatz in Katalysatoren zur Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen ausgenutzt werden. In dieser Arbeit werden sowohl intrinsische als auch durch gezielte Dotierung geschaffene extrinsische Defekte in CeO_2 untersucht.

Ähnliche Motive liegen den Untersuchungen am isostrukturellen ZrO_2 zugrunde, das vergleichbare Anwendungsmöglichkeiten besitzt. Ein weiteres Ziel ist es, die am CeO_2 gewonnenen Erkenntnisse abzusichern.

Im Bereich der Festkörperforschung ist MgO häufiger als Einkristall denn als Keramik oder Pulver untersucht worden. Hier wird jedoch vorrangig MgO -Pulver betrachtet, da die hierbei vergrößerte Oberfläche der Proben heterogene Austauschreaktionen stark beschleunigt. In Bezug auf die Untersuchungsmethode ESR-Spektroskopie ist MgO als ein Wirtsgitter bekannt, in dem verschiedene ESR-Sonden besonders scharfe Resonanzen zeigen. Infolge der weitgehend isotropen Eigenschaften können Pulverspektren bei hoher Temperatur mit hoher Auflösung aufgenommen werden, was im Bereich der Festkörper-ESR eher die Ausnahme denn die Regel darstellt. Untersucht wird die Kinetik der Einbaureaktion von Cr^{3+} in MgO . Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Diffusionskoeffizienten gewinnen. Zu dieser Fragestellung existieren auch Vergleichsdaten aus der Tracerdiffusion.

Kapitel 2

Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die hier gezeigten ESR-Spektren wurden mit einem kommerziellen Bruker EMX Spektrometer aufgenommen, das mit konstanter Wellenlänge im X-Band ($\nu = 9\text{--}10\text{ GHz}$, $\lambda \approx 3\text{ cm}$) arbeitet. Dieses Verfahren kann als Standard-ESR-Methode bezeichnet werden, deren theoretische Grundlagen im folgenden kurz dargestellt werden. Andere ESR-Methoden wurden nicht angewandt und werden nicht oder nur am Rande behandelt.

2.1 Die Resonanzbedingung

Für Eielektronensysteme sind im magnetfeldfreien Fall die Spinzustände im allgemeinen energieentartet. Bei der ESR-Spektroskopie wird die Energieentartung der Spinzustände durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes aufgehoben.

Mit dem Spin (dem intrinsischen Drehimpuls) des Elektrons ist ein magnetisches Moment μ verbunden. Deswegen ist die Energie der Spinzustände magnetfeldabhängig:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

Wählt man das Koordinatensystem so, daß das Magnetfeld \vec{B} in z-Richtung liegt ergibt sich:

$$E = - \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} = -\mu_z B \quad (2.2)$$

Über das gyromagnetische Verhältnis γ hängt das magnetische Moment mit dem Drehimpuls \vec{L} zusammen:

$$\mu_z = \gamma L_z \quad (2.3)$$

In der Quantenmechanik kann das Quadrat und die Komponente bezüglich einer ausgezeichneten Richtung des Drehimpulses nicht jeden beliebigen Wert annehmen. Beim ESR-Experiment erfolgt die Auszeichnung dieser Richtung durch das von außen angelegte Magnetfeld.

Für den Betrag des Drehimpulses gilt:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.4)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ und h dem Planckschen Wirkungsquantum. Die Quantisierung der z-Komponente des Drehimpulses ergibt sich zu

$$L_z = M_l \hbar, \quad M_l = -l, -l+1, \dots, l \quad (2.5)$$

Für Eielektronensysteme ist $l = 1/2 = S$ und $S_z = M_S \hbar$. Im Magnetfeld ergeben sich diskrete Eigenenergien:

$$E(M_S) = -\gamma M_S \hbar B = g\beta M_S B \quad (2.6)$$

g ist ein dimensionsloser Faktor und $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohrsche Magneton. Hier ist e die Elementarladung und m_e ist die Masse freier Elektronen. Für freie Elektronen ist $g = 2,00232$. Allgemein ist der g -Faktor $g = \frac{\gamma\hbar}{\beta}$ ein Maß für das magnetische Moment und eine wichtige Meßgröße der ESR-Spektroskopie.

Photonen können resonant von dem System absorbiert werden, wenn die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Zuständen mit $M_S = +1/2$ und $M_S = -1/2$ die Bedingung

$$\Delta E = h\nu = g\beta M_S B \quad (2.7)$$

erfüllt, mit ν der Mikrowellenfrequenz (siehe Abbildung 2.1).

Wirkt ein elektromagnetisches Wechselfeld auf ein System einer großen Zahl magnetischer Dipole, so ist die *a priori* Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons genauso groß wie die einer stimulierten Emission eines Photons. Die Raten der Übergänge von E_1 nach E_2 sowie von E_2 nach E_1 sind daher der Besetzungsdichte des jeweiligen Ausgangsniveaus proportional. Die Netto-Rate der Absorption oder Emission ist durch die Besetzungsdifferenz der Energieniveaus bestimmt, und

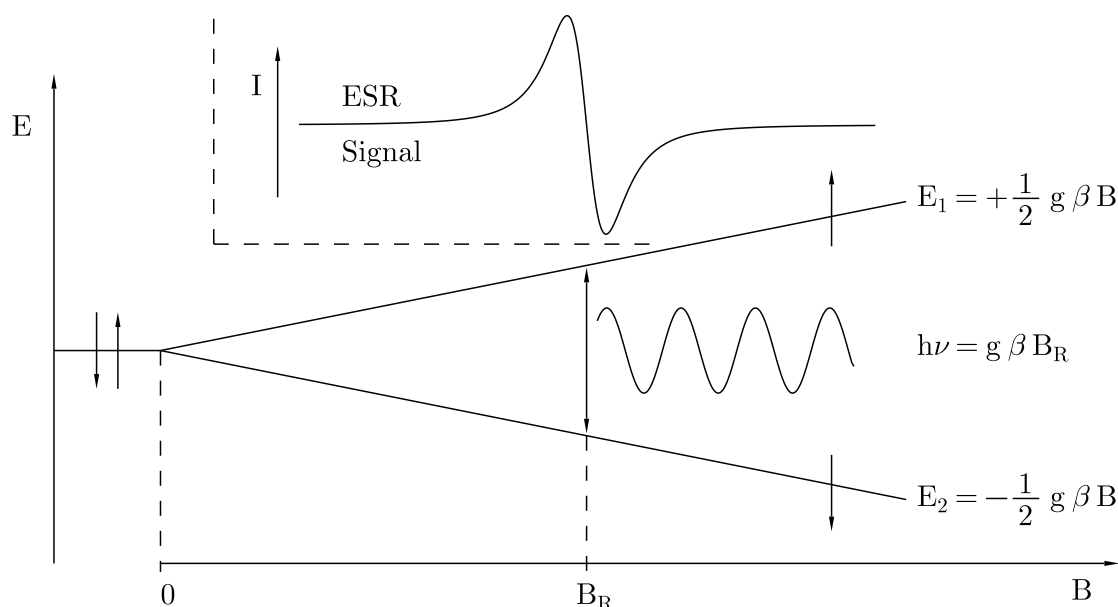


Abbildung 2.1: Aufhebung der Spinentartung im Magnetfeld für einen Spin $S=1/2$, β ist das Bohrsche Magneton. Die gezeigte Aufspaltung wird in Anlehnung an den Zeeman-Effekt optischer Spektren auch Zeeman-Aufspaltung genannt.

bei Gleichbesetzung ist kein Signal detektierbar. Eine Gleichbesetzung liegt insbesondere für gepaarte Elektronen vor. Daher ist nur von ungepaarten Elektronen – oder anders ausgedrückt einer paramagnetischen Elektronenkonfiguration mit einem Nettospin – ein ESR-Signal zu erwarten.

Im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungsdichten der Spinzustände durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$N_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.8)$$

Die E_i sind dabei die Eigenenergien der Spinzustände.

Durch ein sehr starkes Mikrowellenfeld können sich nichtthermische Besetzungsdichten ergeben und die Besetzung ebenfalls ausgeglichen werden. Dann spricht man von einer Sättigung des Signals. Ob eine Sättigung vorliegt, läßt sich durch Messungen mit verschiedenen Mikrowellenleistungen prüfen: Bei einem ungesättigten Signal ist die Intensität proportional zur Quadratwurzel der Mikrowellenleistung.

Paramagnetische Zentren stellen in den untersuchten Festkörpern insbesondere Übergangselemente mit nicht aufgefüllten d- und f-Schalen dar. Weitere Möglichkeiten sind Elektronen auf Anionenleerstellen (Farbzentren) oder an Anionen gefangene Löcher. In der organischen Chemie (einem der Hauptuntersuchungsgebiete der ESR)

liegen ungepaarte Elektronen meist in Verbindung mit Radikalen vor.

Idealerweise ist die Konzentration der paramagnetischen Zentren in den Proben so klein, daß keine Wechselwirkung zwischen benachbarten ESR-Sonden auftritt. Anderenfalls können hierdurch beträchtliche Linienverbreiterungen hervorgerufen werden. Die Wechselwirkung mit den wesentlich kleineren magnetischen Momenten von Kernspins stellt dagegen meist eine Quelle wertvoller Zusatzinformationen dar (siehe 2.2).

2.2 Hyperfeinwechselwirkung

Bei der oben formulierten Resonanzbedingung war davon ausgegangen worden, daß das von außen angelegte und das lokale Magnetfeld am Ort des Elektronenspins identisch wären. Die wichtigste Abweichung von dieser Regel wird durch benachbarte Kernspins I verursacht. Atomkerne mit ungerader Protonen- und/oder Neutronenzahl besitzen einen von Null verschiedenen Kernspin. Die Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin bzw. deren magnetischer Momente läßt sich in zwei Beiträge aufteilen:

1. Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Sie läßt sich durch

$$E_{\text{Dipol}} = \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (2.9)$$

beschreiben. Hierbei sind μ_e und μ_N die magnetischen Momente des Elektrons respektive des Kerns. In Operatorschreibweise ergibt sich:

$$\mathcal{H}_{\text{Dipol}} = -g\beta_e g_n \beta_n \left(\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \vec{r})(\mathbf{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.10)$$

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist im allgemeinen winkelabhängig, d.h. ihre Größe hängt von der Einstellung des paramagnetischen Zentrums zum äußeren Magnetfeld ab. Führen diese Zentren innerhalb der charakteristischen Zeit $\tau = \nu_{\text{dip}}^{-1} = h/E_{\text{Dipol}}$ viele statistische Rotationen aus (Flüssigkeiten und Gase), so mittelt sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus.

2. Die Fermikontakt-Wechselwirkung. Sie ist für ein Elektron in einem Zustand mit der räumlichen Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_{\text{Kontakt}} = -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n \quad (2.11)$$

Der Koordinatenursprung sei dabei so gewählt, daß $|\psi(0)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern mit dem Spin I ist. Die Operatorschreibweise lautet:

$$\mathcal{H}_{\text{Kontakt}} = \frac{8\pi}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = A_0 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.12)$$

Die Kopplungskonstante A_0 kann als Skalar geschrieben werden, da die Fermikontakt-Wechselwirkung isotrop ist. Sie ist auf Elektronen in Orbitalen beschränkt, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen. Hierzu zählen vor allem s-Orbitale und Orbitale mit teilweisem s-Charakter wie sp-Hybridorbitale und σ -Orbitale.

Über indirekte Prozesse kann allerdings auch für ungepaarte Elektronen in π -Orbitalen eine Hyperfeinaufspaltung infolge der Fermikontakt-Wechselwirkung vorliegen. Dies ist durch Spinpolarisation von gepaarten σ -Elektronen zu erklären. Die indirekte Fermikontakt-Wechselwirkung führt im Vergleich zum direkten Prozeß zu weitaus geringeren Aufspaltungen.

Abbildung 2.2 zeigt die Aufspaltung der Energiezustände durch die Hyperfeinwechselwirkung. Streng erlaubt sind nur Übergänge mit $\Delta M_I = 0$. Daraus ergibt sich eine Aufspaltung des ESR-Spektrums in $2I + 1$ Linien.

Tritt der Elektronenspin gleichzeitig mit mehreren Kernspins in Wechselwirkung, kann es durch Linienüberlappung zu Auflösungsverlusten kommen. In den Fällen, in denen die Hyperfeinwechselwirkung besonders genau analysiert werden soll, bietet sich ein ENDOR (**E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) Experiment an. Im Prinzip wählt man hierbei ein konstantes Magnetfeld, das der Resonanz eines erlaubten ESR-Übergangs entspricht. Durch eine entsprechend hohe Mikrowellenleistung sättigt man dann diesen Übergang. Zusätzlich werden nun Photonen im Bereich der Energie der Hyperfeinaufspaltung (im Bereich einiger MHz) eingestrahlt. Regt man mit dieser Strahlung einen Kernspin-Übergang an, wird die Sättigung aufgehoben und das ESR-Signal kann wieder beobachtet werden. Die gegenüber reinen ESR-Messungen überlegene Genauigkeit beruht vor allem auf den geringeren absoluten Linienbreiten. ENDOR-Linien besitzen häufig Linienbreiten von $\Delta\nu \approx 10$ kHz, während eine schmale ESR-Linie von 0,1 mT Breite $\Delta\nu = g\beta\Delta B/h \approx 2,8$ MHz aufweist. Diese Genauigkeit macht es auch möglich, den mit den Elektronen koppelnden Kern über seinen nuklearen g -Faktor eindeutig zu identifizieren. Da in dieser Arbeit die ENDOR-Methode nicht angewandt wird, wird für eine ausführliche Darstellung auf Lehrbücher (z.B. [2]) verwiesen.

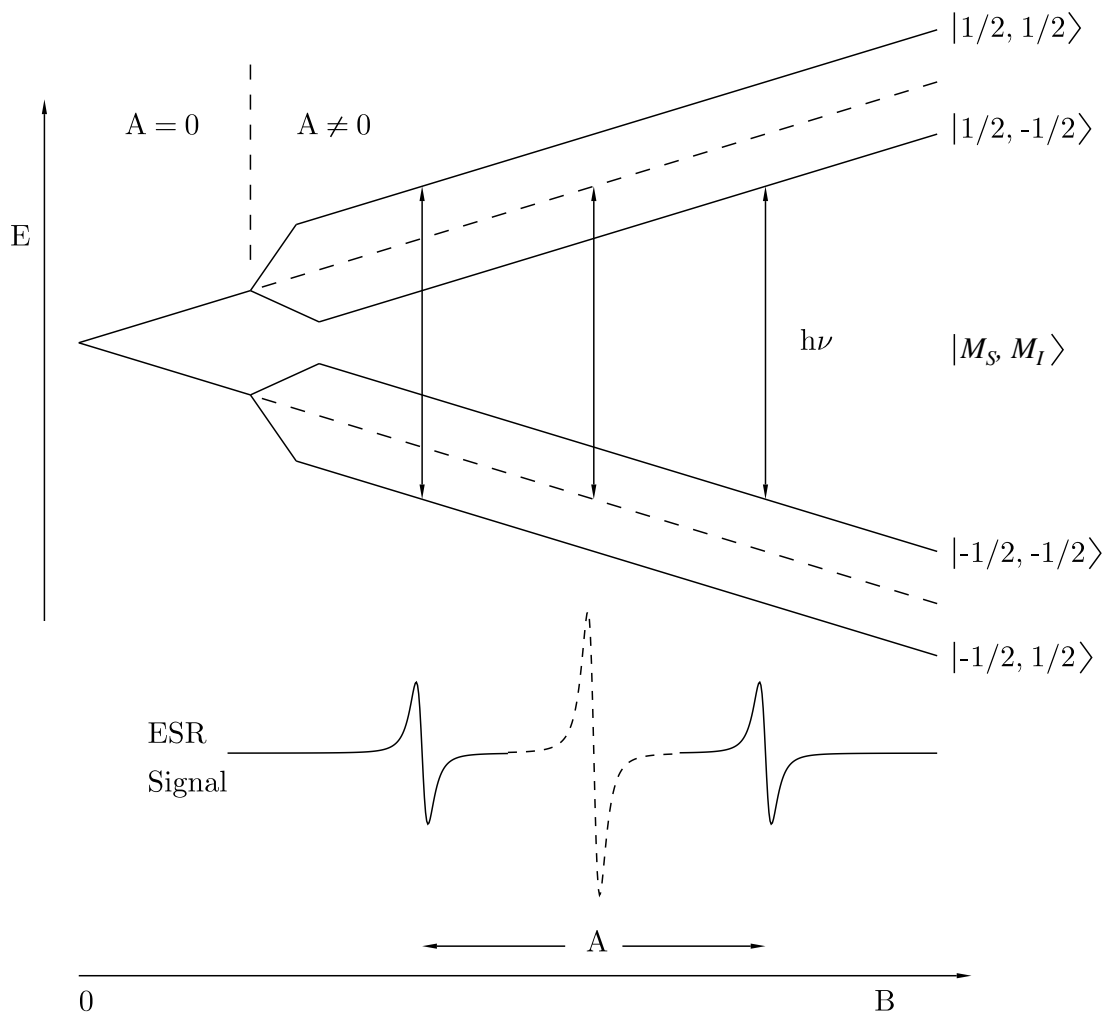


Abbildung 2.2: Einfluß eines Kernspins $I = 1/2$ auf einen Elektronenspin $S = 1/2$. Durch die Änderung des lokalen Magnetfeldes kommt es zu einer Aufspaltung der Resonanz. Die Intensität der ESR-Signale ist entsprechend der Multiplizität verringert. Der Hyperfein-Aufspaltungsparameter A wird praktischerweise meist in Einheiten des Magnetfeldes anstelle einer Energie ausgedrückt.

Die Hyperfeinaufspaltung ist unter Vernachlässigung der Kern-Zeeman Aufspaltung (siehe Abschnitt 2.3), wie in der Abbildung zu sehen, nicht vom Magnetfeld und damit nicht von der experimentellen Mikrowellenfrequenz abhängig. Deswegen wird sie oft, wie direkt experimentell zugänglich, in Gauß, oder, wenn SI-Einheiten bevorzugt werden, in Millitesla angegeben.

2.3 Spin-Hamiltonoperator

Bei der hier betrachteten CW-ESR-Spektroskopie werden Mikrowellen-Übergänge zwischen Grundniveaus mit Energien von ca. 4×10^{-5} eV beobachtet. In der Regel sind die Energieabstände zu anderen Energieniveaus um einige Größenordnungen größer. Deswegen ist es möglich, die betrachteten Energieniveaus formal als Satz isolierter Niveaus zu beschreiben. Den entsprechenden Hamiltonoperator, der nur die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem externen Magnetfeld, benachbarten Kernspins und dem Kristallfeld berücksichtigt, nennt man Spin-Hamiltonoperator. In seiner allgemeinen Form wird er als Summe der verschiedenen Wechselwirkungen geschrieben:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} + \beta_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{I} \quad (2.13)$$

\mathbf{D} und \mathbf{P} sind dabei symmetrische Tensoren 2. Ordnung mit der Spur Null, die also im isotropen Fall verschwinden. \mathbf{g} , \mathbf{g}_n und \mathbf{A} sind symmetrische 3×3 Matrizen und können für isotrope Systeme durch Skalare ersetzt werden.

$\beta \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$ Elektronische Zeeman-Aufspaltung. β ist das Bohrsche Magneton und \mathbf{B} die magnetische Flußdichte. g kann als Maß für das magnetische Moment des Spins S gelten. Die Schreibweise von \mathbf{g} als Tensor berücksichtigt anisotrope Effekte, die vor allem auf Spin-Bahn-Kopplung beruhen. Diese Kopplung fügt dem Spinmoment Bahnmomente hinzu. In Festkörpern und Gläsern werden die Signale winkelabhängig. In nicht zu viskosen Flüssigkeiten und in Gasen mitteln sich die anisotropen Anteile meist heraus.

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ Feinstrukturterm 2. Ordnung (elektronische Quadrupolwechselwirkung). Die Feinstruktur spiegelt die Aufspaltung des Grundzustandes durch indirekte Effekte des Kristallfeldes für $S \geq 1$ wider (Nullfeldaufspaltung). Auf die Energie eines Dubletts ($S = 1/2$) hat der Quadrupolterm keine Wirkung. Für $S \geq 2$ bzw. $S \geq 3$ treten noch Terme 4. bzw. 6. Ordnung auf, die aber meist nur in Kristallfeldern kubischer Symmetrie berücksichtigt werden, da in diesem Fall der ansonsten häufig dominierende Term 2. Ordnung verschwindet.

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ Hyperfeinstrukturterm. Er beschreibt die magnetische Wechselwirkung des Elektronenspins \mathbf{S} mit dem Kernspin \mathbf{I} .

$\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}$ Kern-Quadrupolwechselwirkung für $I \geq 1$. Ein elektrischer Feldgradient am Ort des Kernes, hervorgerufen durch eine anisotrope Ladungsverteilung des paramagnetischen Ions und seiner unmittelbaren Nachbarn, kann mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Kernes wechselwirken.

$\beta_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{I}$ Kern-Zeeman-Aufspaltung. β_n ist das Kern-Magneton.

2.4 Relaxation

2.4.1 Energietransfer

Ohne Relaxation der angeregten Zustände wären unter Einwirkung der eingestrahlten Photonen die Spinzustände nach kurzer Zeit gleich besetzt und das ESR-Signal würde sättigen. Beim Meßprozeß wird also in der Regel ein stationärer Zustand herrschen zwischen der Energieabsorption des Spinsystems aus dem Mikrowellenfeld und der Abgabe von Energie an das System der thermischen Schwingungen der Matrix, in die das Spinsystem eingebettet ist. Die Übergänge werden dabei von magnetischen Fluktuationen in der Nähe der Spins induziert. Diese Fluktuationen resultieren wiederum selbst aus thermischen Schwingungen. Eine Wechselwirkung findet dabei im allgemeinen nur statt, wenn es Frequenzkomponenten in den Fluktuationen gibt, die mit der Resonanzfrequenz des Übergangs $\nu_R = \Delta E/h$ übereinstimmen.

Drei Prozesse sind in erster Linie für die Energie- oder sogenannte Spin-Gitter-Relaxation verantwortlich:

1. Direkter Prozeß: Die Energie geht direkt vom Spin in ein Phonon über. Ein Übergang kann nur stattfinden, wenn die Frequenz des Phonons mit der Resonanzfrequenz des Übergangs $\nu = \Delta E/h$ übereinstimmt. Für einen Spin $S = 1/2$ gilt normalerweise $\tau_1 \propto B^{-4}T^{-1}$ und für $S > 1/2$ $\tau_1 \propto B^{-2}T^{-1}$. τ_1 ist dabei die charakteristische Zeit, nach der die von der Mikrowelle aufgenommene Energie auf den e-ten Teil zurückgegangen ist. Sie wird auch longitudinale Relaxationszeit genannt,

da sich bei der Relaxation die z-Komponente der Magnetisierung verändert. Der direkte Prozeß ist nur bei sehr niedrigen Temperaturen lebensdauerbestimmend.

2. Raman-Prozeß: Die Relaxation läuft über einen virtuellen Anregungszustand mit anschließender Abregung in den Grundzustand. Die beteiligten Phononen besitzen eine sehr viel größere Energie als der Spinübergang.

3. Orbach-Prozeß: Wenn ein niedrig liegender Anregungszustand mit einer um Δ höheren Energie als die Grundmannigfaltigkeit existiert, kann über diesen ein Raman-Prozeß ablaufen. Für diesen Fall sagt die Theorie einen Zusammenhang $\tau_1 \propto \exp(\Delta/k_B T)$ voraus.

Darüberhinaus sind noch weitere, häufig komplexere Prozesse denkbar. In Gasen können Kollisionen einen wichtigen Relaxationsmechanismus darstellen.

Neben den Prozessen, bei denen ein Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und seiner Umgebung stattfindet, sind aber auch sogenannte Spin-Flips möglich. Hierbei tauschen jeweils 2 Spins ihre Magnetisierung. Diese Spin-Spin-Relaxation führt häufig zu wesentlich kürzeren Lebenszeiten als die Spin-Gitter-Relaxation und ist in diesen Fällen lebensdauerbestimmend. Da die z-Komponente der Magnetisierung bei diesen Prozessen erhalten bleibt, wird hier von einer transversalen Relaxationszeit gesprochen. In einer anderen Betrachtung ist dies die Zeit, nach der die zunächst gemeinsam um \vec{B} präzidierenden magnetischen Dipole ihre Phasenkorrelation verloren haben.

2.4.2 Linienform

Für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung der Spins $M(t)$ lassen sich nach Bloch folgende Differentialgleichungen aufstellen:

$$\dot{M}_z = -(M_z - M_0)/\tau_1 \quad (2.14)$$

$$\dot{M}_x = -M_x/\tau_2 \quad (2.15)$$

$$\dot{M}_y = -M_y/\tau_2 \quad (2.16)$$

Unter der Annahme $\tau_2 \ll \tau_1$ (generell ist τ_2 kleiner als τ_1 , da der Spin-Übergang immer auch die Phasenkorrelation beendet) ergibt sich

$$M(t) = M_0 e^{-(t/\tau_2)} \quad (2.17)$$

Nach allgemeinen Überlegungen ist die Linienform $f(\omega)$ des Absorptionssignals der Fouriertransformierten des Zerfalls der Magnetisierung proportional [3]. Nimmt man den oben angegebenen exponentiellen Zerfall, ergibt sich als Fouriertransformierte eine Lorentzform:

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} M(t) e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_2}{1 + (\omega - \omega_R)^2 \tau_2^2} \quad (2.18)$$

bzw. im B-Raum als 1. Ableitung (Standard-Ausgabe der ESR-Spektrometer, siehe Abbildung 2.3) geschrieben:

$$I(B) = A \frac{16}{\pi} \frac{\Delta B (B - B_R)}{(\Delta B^2 + 4(B - B_R)^2)^2} \quad (2.19)$$

mit der Amplitude A , der Linienbreite $\Delta B = h\Delta\nu/g\beta$ und dem Resonanzfeld B_R des Übergangs. Unabhängig von der exakten Linienform und dem Verhältnis zwischen τ_1 und τ_2 läßt sich mit dem gyromagnetischen Verhältnis über $\Delta B = (\gamma\tau_2')^{-1}$ eine allgemeine Lebensdauer τ_2' definieren.

Bei lebensdauerbestimmten Linienbreiten ergeben sich demnach Lorentzlinien bzw. als Meßsignal deren 1. Ableitung. In diesem Fall spricht man von homogen verbreiterten Linien.

Wird die Linienbreite durch eine Verteilung des lokalen magnetischen Feldes bestimmt, wie sie z.B. durch Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Elektronenspins auftreten kann, erwartet man bei einer statistischen Verteilung gaußförmige Linien. Da die Wirkung der eines inhomogenen Magnetfeldes entspricht, bezeichnet man solche Linien auch als inhomogen verbreitert. Charakteristisch für eine inhomogene Verbreiterung ist eine bezüglich der Temperatur relativ konstante Linienbreite. Auf der anderen Seite erhöht die räumliche Nähe der Spins die Wahrscheinlichkeit der Spin-Flips, so daß auch die Lebensdauer verkürzt wird.

Für die 1. Ableitung einer gaußförmigen Linie gilt:

$$I(B) = A \frac{\ln 2 (B - B_R)}{2\Delta B^2} e^{\frac{-4 \ln 2 (B - B_R)^2}{\Delta B^2}} \quad (2.20)$$

Im Fall von leitfähigen Proben, in die die Mikrowelle wegen des Skineffektes nicht homogen eindringen kann, ergeben sich häufig sogenannte Dyson-Linien [4].

Die einfachen Annahmen, aus denen die Linienformen hier abgeleitet wurden, müssen nicht immer erfüllt sein. Daraus ergibt sich, daß die experimentelle Linienform nicht grundsätzlich entweder lorentz- gauß- oder dysonförmig ist. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich aber häufig mit diesen Linienformen oder Kombinationen davon gut annähern.

2.5 Pulverspektren

Liegt eine polykristalline Probe vor, führt man das ESR-Experiment gleichzeitig an vielen Kristalliten mit unterschiedlichen Orientierungen durch. Wenn das ESR-Signal komplett isotrop ist, resultiert hieraus kein Auflösungsverlust. Dies ist jedoch ausgesprochen selten der Fall. Eine kubische lokale Umgebung ist hierfür notwendige jedoch nicht hinreichende Bedingung.

Das anisotrope Spektrum eines Ions erstreckt sich über einen bestimmten Bereich des Magnetfeldes. Die Information, die man dem Pulverspektrum normalerweise ablesen kann, kommt von den Randpunkten dieser Verteilung. Diese Extrempositionen gehören normalerweise zu Zentren, deren Orientierung im Magnetfeld mit einer prinzipiellen Achse eines Tensors im Spin-Hamiltonoperator übereinstimmt bzw. gerade senkrecht dazu steht.

Mit der Verteilung der Resonanzsignale über einen eventuell breiten Magnetfeldbereich geht ein Intensitätsverlust einher. Ist dieser nicht zu groß, kann das Messen eines Pulverspektrums aber auch den Vorteil bieten, daß man, ohne einen Einkristall orientieren zu müssen, zeitsparend Spektren erhalten kann.

2.6 Meßtechnik

Bei dem üblichen, auch hier verwendeten Verfahren, wird die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Spinzuständen mit Hilfe des externen Magnetfeldes variiert und die Mikrowellenquelle bei konstanter Wellenlänge betrieben. Ein Grund hierfür ist das Fehlen geeigneter Mikrowellenquellen, die über einen breiten Frequenzbereich präzise arbeiten. Zum anderen hat dieses Vorgehen den Vorteil, daß die Mikrowelle als stehende Welle in die Probenkammer, die als Hohlraumresonator ausgelegt ist, eingekoppelt werden kann. Hierdurch können viel höhere Werte des magnetischen (und elektrischen) Feldvektors des Strahlungsfeldes erzielt und damit eine höhere Sensitivität und eine bessere Auflösung erreicht werden.

Das durch zwei große externe Spulen erzeugte Magnetfeld zur Aufhebung der Spinartung wird durch zwei kleine zusätzliche Spulen, die sich in der Wandung des Hohlraumresonators befinden, sinusförmig moduliert. Die Modulationsfrequenz beträgt in den meisten Fällen 100 kHz. Daraus resultiert eine ebensolche Modulation des Absorptionssignals (vergleiche Abbildung 2.3). Die Amplitude dieses Signals ist

proportional zur 1. Ableitung des Absorptionssignals, solange die Modulationsamplitude klein gegenüber der Linienbreite bleibt. Dies resultiert aus der **phasensensitiven Detektion** (PSD) des sinusförmig modulierten Signals. Hierdurch wird ähnlich wie bei der lock-in Technik eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erreicht.

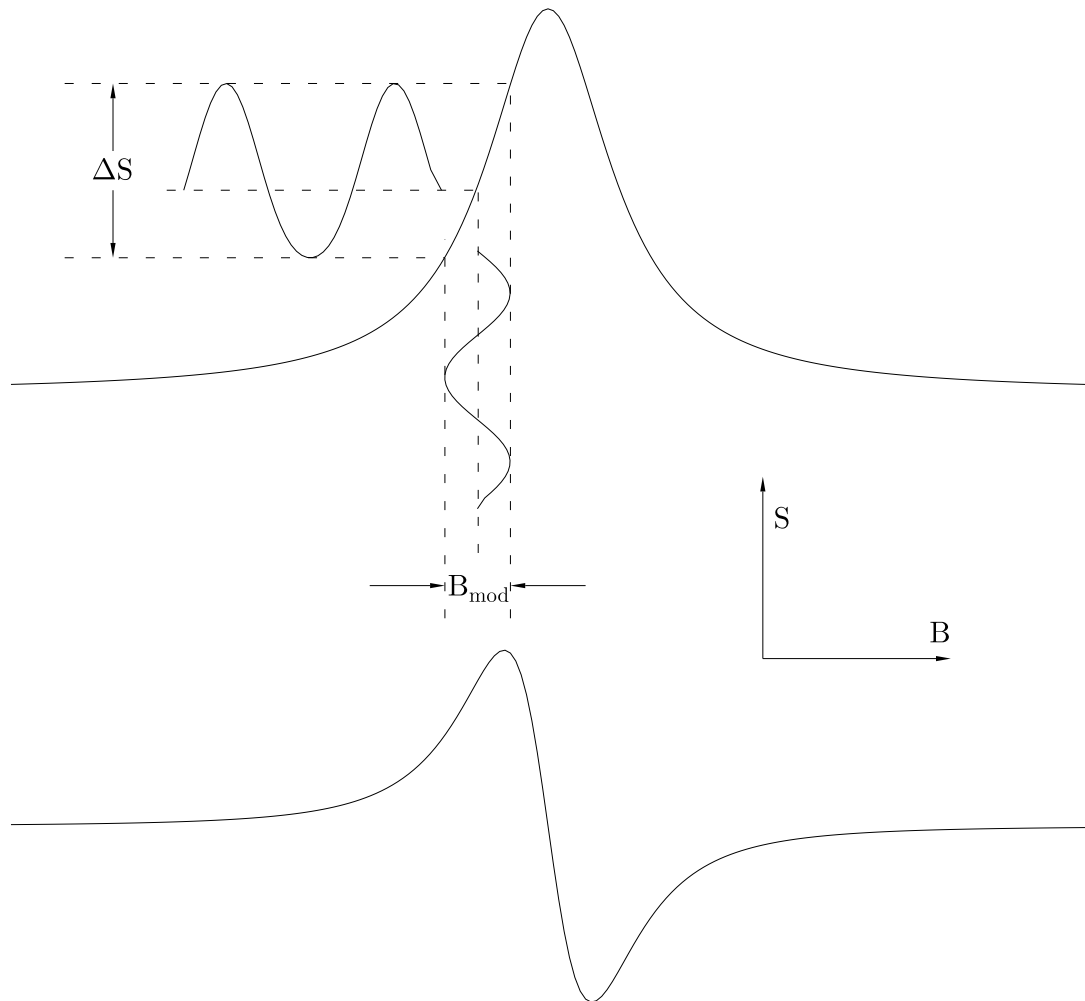


Abbildung 2.3: Die Modulation des Magnetfeldes B_{mod} verursacht eine Variation des Absorptionssignals. Das Ausgangssignal des phasensensitiven Detektors ist mit der Amplitude und Phase von ΔS verknüpft. Man erhält hierdurch die 1. Ableitung des Absorptionssignals (untere Kurve).

Bei der Wahl der Modulationsamplitude muß überlegt werden, welcher Aspekt bei der Messung im Vordergrund steht: Für eine genaue Abbildung der Linienform sollte die Modulationsamplitude 20% der wahren Linienbreite des Signals nicht überschreiten.

Die beschriebene Technik macht aus der ESR-Spektroskopie eine sehr sensitive Methode mit einer Nachweisgrenze von ca. 10^{14} Spins. Bei üblichen Probenmengen von einigen 10 mg entspricht dies einer sub ppm Auflösung. Diese ist jedoch nur für wenige Signale tatsächlich realisierbar. Insbesondere anisotrope Signale in polykristallinen Proben, die über einen gewissen Magnetfeld-Bereich verteilt sind, weisen eine zumeist höhere Nachweisgrenze auf. Sehr intensitätsschwache Signale lassen sich auch nicht immer eindeutig der Probe zuordnen, sondern können auch von Probenhaltern und Temperiereinheiten innerhalb des Hohlraumresonators herrühren. Bei einfachen Raumtemperatur-Messungen lassen sich diese Einflüsse leicht durch die Subtraktion einer Leer-Messung mit den gleichen Meßparametern herausrechnen. Bei einer Vielzahl von Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Geräteparametern ist dies jedoch von teilweise zu großem experimentellen Aufwand begleitet. Hieraus ergibt sich dann die Einschränkung auf Probensignale, mit einer gegenüber den Fremdsignalen großen Intensität.

2.7 Anpassung und Berechnung von ESR-Spektren

Das Berechnen von Spektren wird häufig in zwei Prozeduren aufgeteilt. Im ersten Teil wird versucht, die Eigenenergien eines Spinhamiltonoperators zu bestimmen. Dafür stehen zwei Verfahren zur Verfügung. Durch Störungsrechnung oder durch die vollständige Diagonalisierung der Heisenbergmatrix. Letztere Methode wird auch von dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Computerprogramm „EPRNMR“ von J. Weil zum Anpassen und Berechnen von ESR-Spektren angewandt.

Bei der Störungsrechnung geht man von einem einfachen Spinhamiltonoperator \mathcal{H}_0 mit bekannten Eigenfunktionen $|i\rangle$ und -werten E_i^0 aus und errechnet die Veränderung dieser durch eine als klein angenommene Störung \mathcal{H}' :

$$E_i = E_i^0 + \langle i | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle i | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i^0 - E_n^0} + \dots \quad (2.21)$$

Der zweite Term in Gleichung 2.21 ist die Korrektur 1. Ordnung der Eigenenergie. Es ist das Diagonalelement von \mathcal{H}' bezüglich der Eigenfunktion 0. Ordnung. Der folgende Term ist dementsprechend der Korrekturterm 2. Ordnung nach dem die Störungsrechnung meistens abgebrochen wird. Ein prominenter Effekt 2. Ordnung ist die Magnetfeldabhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung, die besonders an

Mangan- und Vanadiumionen leicht zu beobachten ist (siehe experimenteller Teil). Der Vorteil dieser Methode ist, daß man die Eigenwerte (bei Wahl einer Orientierung des beschriebenen ESR-Zentrums bezüglich des Magnetfeldes) als Funktion eines skalaren Magnetfeldes erhält, was die Anschaulichkeit der Ergebnisse erhöht.

Für die Methode der vollständigen Diagonalisierung braucht man zuerst die n -dimensionale Heisenbergmatrix des Spinhamiltonoperators, wobei für die Dimension n des Spinzustandsraums gilt:

$$n = \prod_{\alpha=1}^{\text{Spinsumme}} 2J_{\alpha} + 1 \quad (2.22)$$

Die Spinsumme ist dabei die Gesamtzahl der beteiligten Elektronen- und Kernspins S und I , deren Platzhalter hier J_{α} ist.

Errechnen läßt sich die Matrix des Spinhamiltonoperators am einfachsten in einer Basis, die von den Eigenvektoren der einzelnen Spins aufgespannt wird, da die Spinmatrizen bekannt sind, wie z.B. die Pauli-Spinmatrizen für $S = 1/2$:

$$S_x = - \begin{pmatrix} 0 & +\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, S_y = - \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ +\frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}, S_z = - \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Diese 1. Matrix wird in der Regel auch Nichtdiagonalelemente $\neq 0$ enthalten. Durch geeignete Transformationen wird dann diese Matrix diagonalisiert. Dies muß im allgemeinen für jede Magnetfeldstärke des Spektrums (in der Regel mindestens 1000 Werte) einzeln geschehen. Der dabei entstehende Rechenaufwand kann von Computern aber leicht bewältigt werden. Der Aufwand lohnt sich aber auch, weil die Diagonalisierung die echten Eigenzustände liefert, aus denen man die Wahrscheinlichkeiten w der einzelnen Übergänge berechnen kann:

$$w = |\langle \text{Startzustand} | \mathcal{H}_{\infty} | \text{Endzustand} \rangle|^2 \quad (2.24)$$

Hierbei ist \mathcal{H}_{∞} ein Spinhamiltonoperator, der den Effekt des magnetischen Feldes der eingestrahlten Mikrowelle repräsentiert.

$$\mathcal{H}_{\infty} = -\mu \cdot \mathbf{B}_1 = (\beta \mathbf{Sg} - \beta_n \mathbf{I g}_n) \cdot \mathbf{B}_1 \approx \beta \mathbf{Sg} \cdot \mathbf{B}_1 \quad (2.25)$$

\mathbf{B}_1 ist der Amplitudenvektor des linear polarisierten, oszillierenden Mikrowellenfeldes. Die Vernachlässigung des Kernmomentes ist eine gute Näherung, da für alle Kerne $\frac{\mathbf{g}\beta}{\mathbf{g}_n\beta_n} < 2 \times 10^{-3}$ gilt.

Die Berücksichtigung dieser expliziten Übergangswahrscheinlichkeiten liefert eine sehr viel realistischere Bestimmung der Intensitäten der verschiedenen ESR-Linien als die ad hoc Annahme einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit. Dies gilt insbesondere für in 1. Ordnung verbotene Übergänge.

Hat man die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Magnetfeld \mathbf{B} bestimmt, kann man die gewünschte Linienform an dieser Stelle modellieren.

Die rechnerische Behandlung ermöglicht zum Teil die Gewinnung von Parametern des Spinhamiltonoperators durch bestmögliche Anpassung an Meßwerte. Dabei ist die Berechnung der Spektren (insbesondere bei Pulverspektren) normalerweise so aufwendig, daß kein komplettes Spektrum berechnet und dann mit einem Meßspektrum verglichen wird, um dieses durch sukzessive Anpassung zu reproduzieren. Stattdessen extrahiert man soweit wie möglich die Linienpositionen einzelner Übergänge aus dem Meßspektrum und sucht dann nach geeigneten Spinhamilton-Parametern zur Reproduktion allein der Linienpositionen. In den meisten Fällen ist dafür die Identifikation mehrerer Übergänge und der Orientierung des zugehörigen ESR-Zentrums zum Magnetfeld notwendig, um dem Programm genügend Informationen zu liefern. In komplizierten Pulverspektren mit vielen Veränderlichen (anisotroper g -Faktor, Feinstruktur, anisotrope Hyperfeinstruktur) ist eine solche Anpassung häufig nicht möglich.

2.8 Probenumgebung

2.8.1 Temperierung

Für das Spektrometer stehen 3 verschiedene Temperiereinsätze zur Verfügung, mit denen sich Meßtemperaturen von 5 bis 1200 K realisieren lassen. Dabei werden die Quarzröhrchen, in denen sich die Probe befindet, mit einem entsprechend temperierten Gases umströmt. Der Meßbereich ist vom gewählten Gas abhängig. Er liegt für Helium zwischen 5 und 300 K, für Stickstoff zwischen 80 bis 500 K und für Formiergas (95% N_2 /5 % H_2) zwischen 300 und 1200 K. Die Temperierung des Wärmeträrgases erfolgt durch eine elektrisch betriebene Heizwendel. Die Beimischung des reduzierenden Wasserstoffs in das Wärmeträrgas erfolgt zum Schutz der Heizwendel vor Oxidation bei hohen Temperaturen. In allen Fällen wird das Gas von einem Quarzdewar geleitet und thermisch von der Cavity isoliert. Die Tempera-

tur wird mit Hilfe von Thermoelementen gemessen, die sich dicht neben der Probe, jedoch außerhalb der Cavity befinden. Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Mikrowelle und Metallen ist ein Eindringen des Thermoelements in die Cavity unerwünscht. Insbesondere bei sehr hohen Temperaturen ist es nicht unproblematisch, daß Probe und Thermoelement sich nicht in direktem Kontakt befinden, da starke Temperaturgradienten auftreten. Daher wurden Kalibriermessungen mit einem zweiten Thermoelement, das sich im Probenröhrchen befand, durchgeführt.

2.8.2 Gasatmosphäre

In-situ Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten Oxiden verlangen häufig eine kontrollierte Sauerstoffaktivität in der Umgebung der Proben. Diese Aktivität ist im allgemeinen in guter Näherung gleich dem Sauerstoffpartialdruck und läßt sich durch Gasmischungen einstellen. Insbesondere kleine Partialdrücke werden dabei durch Puffergemische realisiert. Nimmt man z.B. die Gleichgewichtsreaktion



mit einer freien Reaktionsenthalpie ΔG , so gilt:

$$K = e^{-\Delta G/k_B T} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.27)$$

K ist dabei die (temperaturabhängige) Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Die Sauerstoffkonzentration ist also bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht nur vom Mischungsverhältnis CO/CO_2 abhängig:

$$[\text{O}_2] = \left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]K} \right)^2 \quad (2.28)$$

Die Gasmischungen werden mit Gasmischständen realisiert, in denen genaue Gasflußregler (MKS) Mischungen in Verhältnissen von bis zu 1:500 bei einem Gesamtfluß von 500 ml min^{-1} ermöglichen.

Kapitel 3

BaTiO₃

3.1 Kristallstruktur und Phasenübergänge

Bariumtitanat (BaTiO₃) kristallisiert in der ABO₃ Perowskit-Struktur (siehe Abbildung 3.1). Dabei ist die Kationensorte A 12-fach und die Kationensorte B 6-fach mit Sauerstoff koordiniert.

BaTiO₃ ist vor allem durch seine ferroelektrischen Eigenschaften bekannt geworden. Dabei verschieben sich spontan die Anionen und Kationen eines Ionenkristalls derartig gegeneinander, daß lokale elektrische Dipolmomente entstehen. Die Summe aller Dipolmomente in einem makroskopischen Kristall ergeben einen feldfreien Bereich im Inneren des Kristalls und an der Oberfläche Nettoladungen. Auf dieser Ferroelektrizität basieren weitere Eigenschaften, die schon früh zum technischen Einsatz dieses Materials als Piezo- und Dielektrikum führten. In Abbildung 3.2 sind die strukturellen Phasenumwandlungen von BaTiO₃ skizziert. Bei hohen Temperaturen ist die Struktur kubisch und das Material paraelektrisch. Beim Abkühlen erfolgt bei einer Curie-Temperatur von $T_C \approx 400$ K eine spontane Polarisierung in Richtung einer Hauptachse des Kristalls. Dies geschieht hauptsächlich durch eine Auslenkung der Titanionen aus den Oktaedermitten in Richtung eines Sauerstoffions. Die im paraelektrischen Zustand kubische Elementarzelle wird tetragonal verzerrt. Bei 280 K erfolgt ein weiterer Phasenübergang in eine orthorhombische Kristallstruktur. Unterhalb dieser Temperatur stimmt die Polarisierung mit einer Flächendiagonalen der Elementarzelle überein. Unterhalb von 180 K ist die Polarisierungsrichtung parallel zu einer Raumdiagonalen. Die Struktur ist rhomboedrisch, die Verzerrung jedoch sehr gering. Bei $a = b = c = 3,996$ Å gilt $\alpha = 89^\circ 52'$. Die Phasenübergänge werden

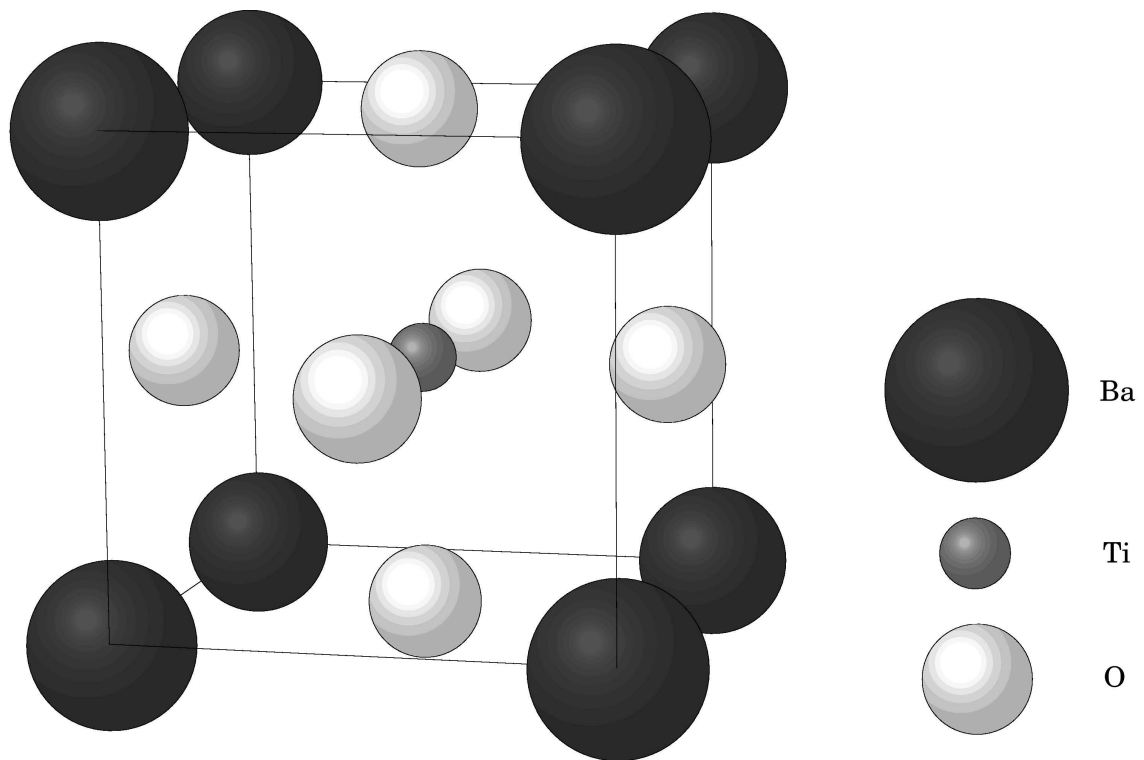


Abbildung 3.1: Struktur der kubischen Hochtemperaturphase von BaTiO_3 . Die Ionenradien sind kleiner als real gezeichnet, damit sich die Ionen optisch weniger stark überdecken. Die Radienverhältnisse entsprechen jedoch denen der von Shannon und Prewitt [5] angegebenen Radien.

meistens, wie in SrTiO_3 , als displazive Übergänge beschrieben, können aber auch als Ordnungs-Unordnungs-Übergänge beschrieben werden [6].

Undotiertes BaTiO_3 ist aufgrund seiner Bandlücke von 3,1 eV mehr als Isolator denn als Halbleiter zu bezeichnen. Leitfähigkeitsuntersuchungen (z.B. [8]) finden deswegen auch überwiegend bei Temperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$ statt. Mit Donatoren n-dotiertes BaTiO_3 zeigt jedoch schon unterhalb von Raumtemperatur halbleitendes Verhalten, da die Anregungsenergien in der Größenordnung der thermischen Energie liegen (0,05 - 0,2 eV). Als Donatoren kommen in diesem Material Kationen in Frage, die eine höhere Oxidationszahl aufweisen als die von ihnen substituierten Kationen. Ebenfalls gute Leitfähigkeit bei Raumtemperatur zeigt reduziertes Material, in dem die Elektronen, die beim Sauerstoffausbau im Kristall zurückgelassen werden, die Leitfähigkeit bestimmen. Mit Akzeptoren p-dotierte Materialien zeigen dagegen bei Raumtemperatur noch keine merkliche Leitfähigkeit. Abbildung 3.3 zeigt die Energien einiger Defekte im Bandschema von BaTiO_3 . Das Schema ist in

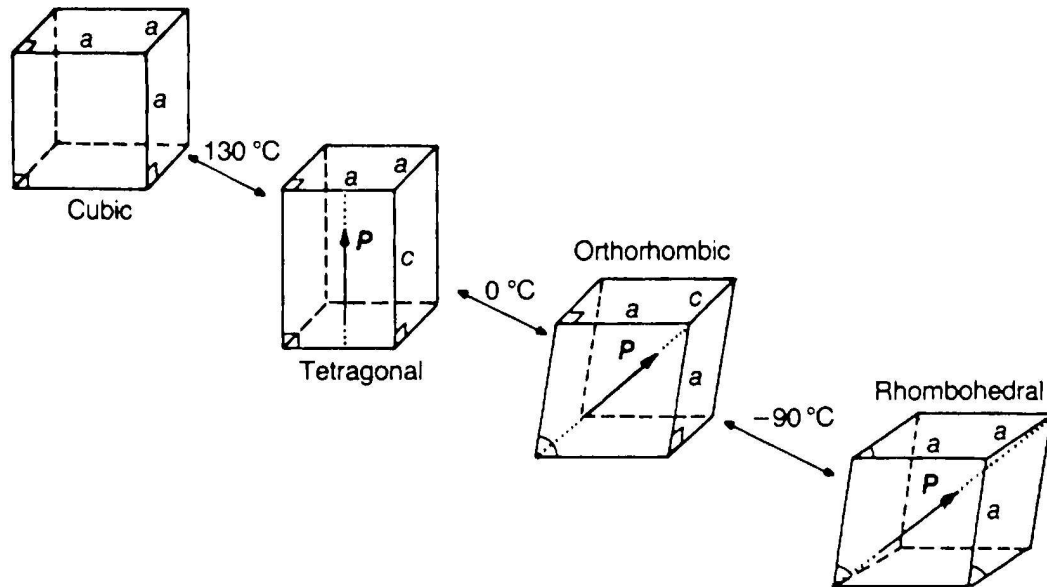
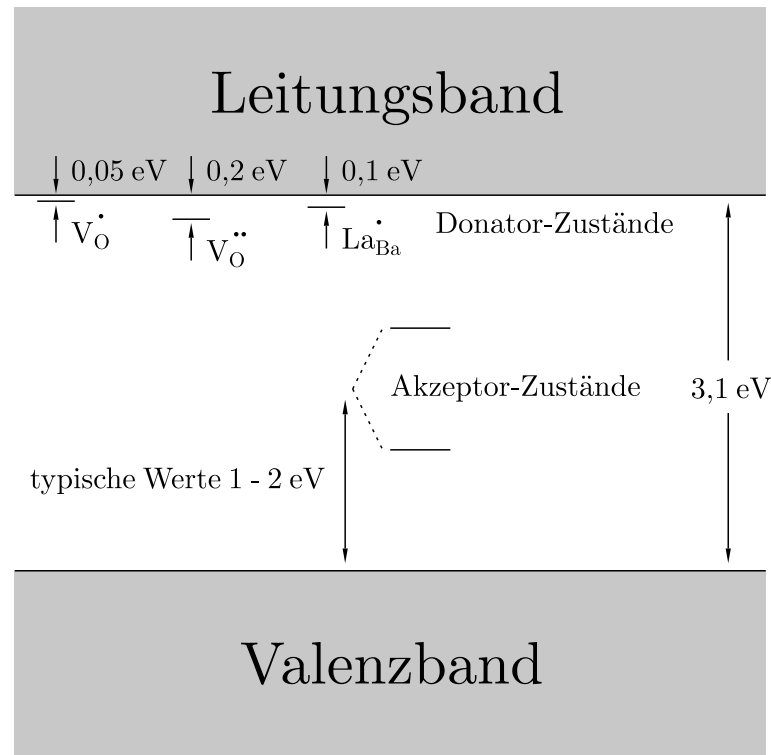


Abbildung 3.2: Verzerrung der Elementarzelle von BaTiO_3 in den verschiedenen Phasen [7].

seiner Genauigkeit nicht zu überschätzen, da die Untersuchungen, die dem Schema zugrundeliegen, in der Regel bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden. Dies hat den Nachteil, daß die Defektchemie wie Fehlstellen, Defektassoziationen und Nichtstöchiometrien bereits eine große Rolle spielen, die Leitfähigkeit also stark von Eigenfehlstellen beeinflußt wird. Damit sind die Ergebnisse aber nicht mehr ohne weiteres auf Raumtemperatur oder auch T_C übertragbar. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit überwiegend als Bandleitung angenommen wird (z.B. [9]), sind kleine Polaronen mit geringer Bindungsenergie ebenfalls denkbar [10,11].

3.2 PTCR-Effekt

Eine seiner wichtigsten technologischen Anwendungen findet BaTiO_3 derzeit als PTCR-Element (**P**ositive **T**emperature **C**oefficient of **R**esistance, $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$). Die im deutschen Sprachraum auch „Kaltleiter“ genannten Bauelemente werden millionenfach in Kundenendprodukten wie z.B. Fernsehern und Monitoren aber auch Heizelementen eingesetzt. Diese speziellen Widerstände weisen bei niedrigen Temperaturen einen niedrigen und bei hohen Temperaturen einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf. In einem Temperaturbereich von etwa 10 K kann dabei eine Widerstandserhöhung um 3 Größenordnungen erfolgen. Abbildung 3.4 zeigt den typi-

Abbildung 3.3: Bandstruktur von dotiertem BaTiO_3 nach [7].

schen Verlauf des elektrischen Widerstandes über der Temperatur. Der PTCR-Effekt tritt nicht nur in BaTiO_3 , sondern auch in Mischkristallen mit anderen Titanaten ($\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$) auf. Dabei folgt die Sprungtemperatur des elektrischen Widerstands der mischungsabhängigen Curie-Temperatur (-100 – $400 \text{ }^\circ\text{C}$) des Materials.

Der PTCR-Effekt ist ein Effekt der Grenzflächen zwischen den Körnern in polykristallinem Material und tritt in Einkristallen nicht auf. Der Widerstand der Grenzfläche ist unterhalb T_C klein und oberhalb T_C sehr groß. Der Volumenwiderstand der Körner ist dabei im Vergleich zum Korngrenz Widerstand als klein und nahezu konstant anzusehen. Die Widerstandserhöhung ist auf n-dotiertes Material beschränkt. Durch Reduktion in sauerstoffarmer Atmosphäre nach der Ausbaureaktion mit Elektronen angereicherte sowie p-dotierte Proben zeigen keinen PTCR-Effekt.

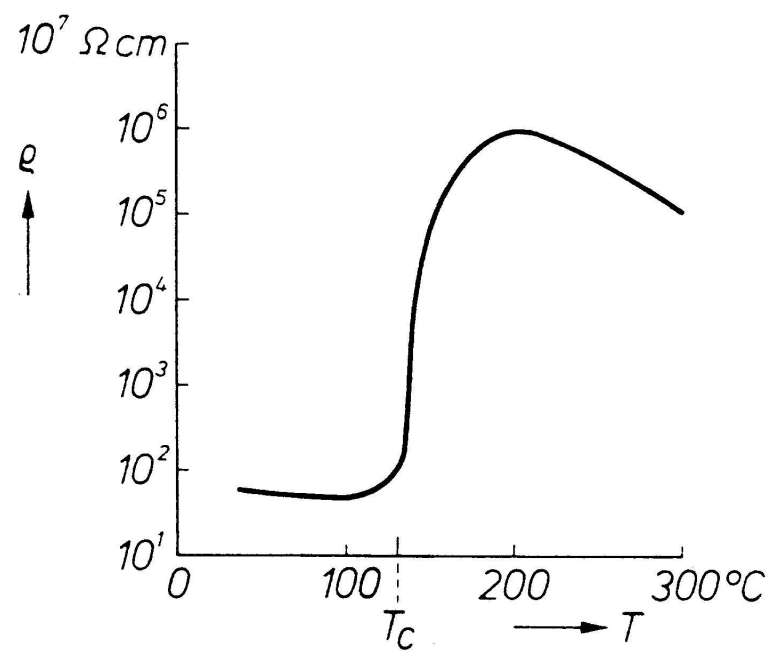


Abbildung 3.4: Spezifischer Widerstand einer mit 0,3 mol% La dotierten BaTiO_3 -Keramik in Abhängigkeit von der Temperatur (aus Daniels *et al.* [12])

3.2.1 Heywang-Modell

Von Heywang [13, 14] stammt das erste umfassende Modell zum PTCR-Effekt. In diesem Modell bildet die Grenzfläche der Körner eine doppelte Schottky-Barriere (DSB), da Oberflächenzustände freie Elektronen einfangen und das Fermi-niveau an der Korngrenze innerhalb der verbotenen Zone fixieren. Daraus resultiert eine negative Raumladungszone, die eine Potentialbarriere für die Leitungselektronen darstellt (siehe Abbildung 3.5). Die Höhe der Potentialbarriere $e\phi_0$ hängt von der Dielektrizitätskonstante ϵ des Materials ab.

$$\phi_0 = \frac{e N_S^2}{8 \epsilon \epsilon_0 N_d} \quad (3.1)$$

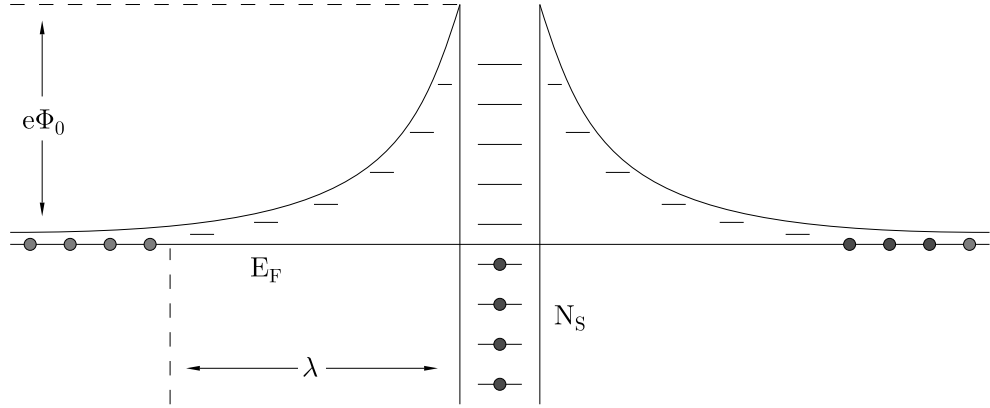


Abbildung 3.5: Verlauf der Leitungsbandkante an einer Korngrenze.

Der Bruchteil der Elektronen, die genug Energie besitzen, die Raumladungszone zu überwinden, lässt sich nach Boltzmann abschätzen. Der elektrische Widerstand wird dann

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-e\phi_0}{kT}\right) \quad (3.2)$$

ϵ ist bei dem ferroelektrischen Material stark temperaturabhängig. Oberhalb der Curie-Temperatur nimmt die Dielektrizitätskonstante gemäß dem Curie-Weiß-Gesetz ab (siehe Abbildung 3.6):

$$\epsilon \sim \frac{1}{T - T_C} \quad (3.3)$$

Die Widerstandsveränderung wird nach dem Heywang-Modell also von der Änderung der Dielektrizitätskonstante gesteuert, deren Wert exponentiell eingeht. Eine

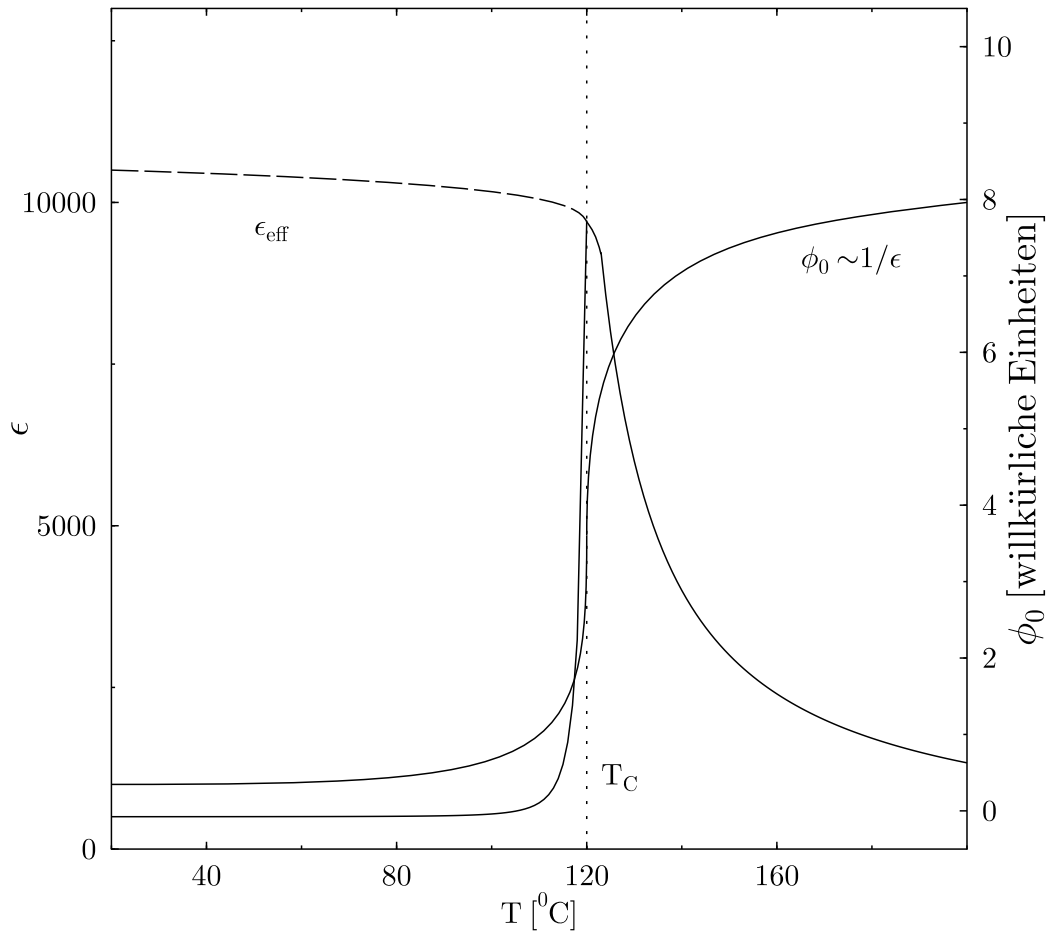


Abbildung 3.6: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von BaTiO₃. Die gestrichelte Linie skizziert eine effektive (hier anzunehmende) Dielektrizitätskonstante für kleine Kristallite

wichtige Annahme ist dabei, daß die lokale Dielektrizitätskonstante der kleinen Kristallite nicht wie die makroskopische Dielektrizitätskonstante einem singulären Verlauf über der Temperatur folgt und ein ausgeprägtes schmales Maximum bei T_C aufweist. Dem gegenüber nimmt Heywang einen unterhalb von T_C auf hohem Niveau konstanten Verlauf an (vergleiche Abbildung 3.6). Dies ist bei Berücksichtigung der hohen Feldstärken an den hochohmigen Korngrenzen zwar plausibel aber experimentell bislang nicht belegt. Von Jonker [9] stammt diesbezüglich eine Ergänzung des Modells für Temperaturen $T < T_C$: Bei der Domänenbildung werden solche Domänen bevorzugt, die mit ihrer Polarisierung die Oberflächenladung durch die eingefangenen Elektronen kompensieren. Hierauf wird im Abschnitt 3.3.7 noch einmal eingegangen.

Das Modell der DSB wurde kürzlich von Hayashi *et al.* [15] nach genauerer Betrachtung der Widerstands-Temperatur-, Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien eines BaTiO_3 -Bikristalls leicht modifiziert, ohne daß dadurch jedoch die qualitativen Aussagen des Heywang-Modells in Frage gestellt worden wären. Demnach ist der akzeptorreiche Bereich um das Maximum der Potentialbarriere nicht nur 2-dimensional an der Grenzschicht zwischen zwei Körnern verteilt, sondern dehnt sich über einen Bereich von etwa 100 nm aus. Statt einer DSB liegt also eher ein doppelter pn-Übergang vor. In diesem Sinn läßt sich auch die Unterdrückung des PTCR-Effekts durch das Tempern bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erklären. Hier dehnt sich die n-Leitung auch auf die Grenzfläche aus.

Zusammengefaßt ergibt sich in Bezug auf die Majoritätsladungsträger folgendes Bild der Abfolge Korn-Grenzregion-Korn von BaTiO_3 : Akzeptordotierte Keramiken, an Luft gesintert \rightarrow ppp; donatordotierte Keramiken, an Luft gesintert \rightarrow npn; undotierte Keramiken, in sauerstoffarmer Atmosphäre gesintert \rightarrow nnn.

3.2.2 Akzeptor-Kodotierung

Wie schon erwähnt tritt der PTCR-Effekt nur in donatordotierten (z.B. mit $\text{La}_{\text{Ba}}^{3+}$, $\text{Nd}_{\text{Ba}}^{3+}$ oder $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{5+}$) Keramiken auf. Der PTCR-Effekt wird dabei durch gezielte Kodotierung mit Übergangsmetallen deutlich verstärkt (siehe Abbildung 3.7). Den elektrischen Widerstand der paraelektrischen Phase erhöhen vor allem Ionen, die als Akzeptoren wirken. Besonders Mangan, Eisen und Chrom sind geeignete Zusätze. Die Dotierung erfolgt dabei in relativ geringen Konzentrationen (ungefähr 1/10-tel der Donatorkonzentration).

Wie Abbildung 3.7 zu entnehmen ist, erhöht die Zugabe geringer Mengen Mangan zu den PTCR-Keramiken den Widerstandssprung am stärksten. Daher enthalten auch kommerzielle Bauelemente diesen Akzeptor.

3.2.3 Dotierungs-Segregation

Daß die Zugabe der Fremdionen die Leitfähigkeit eines Halbleiters verändert, mußte natürlich erwartet werden. Offen bleibt die Frage, warum der Widerstand z.B. bei Mn im Vergleich zum nur n-dotierten Material unterhalb von T_C um einen Faktor < 10 und oberhalb von T_C um einen Faktor $\approx 10^4$ ansteigt. Augenscheinlich nehmen die Fremdionen gezielt Einfluß auf die Korngrenzen, da der PTCR, wie erwähnt, ein

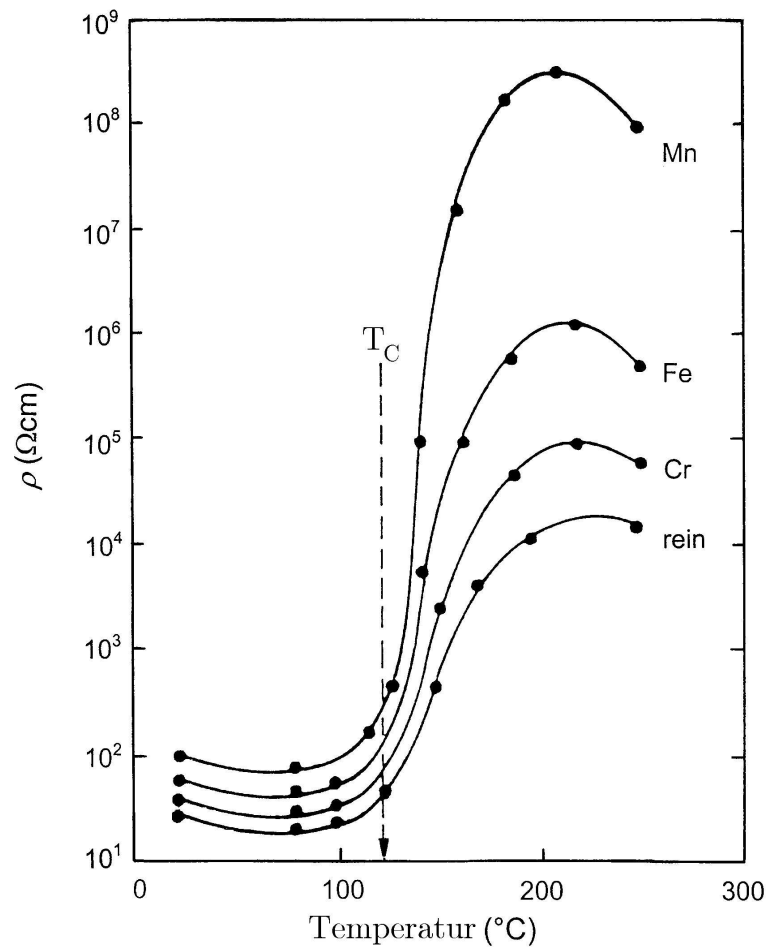


Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes verschiedener Nd-dotierter BaTiO₃-Keramiken. Der PTCR-Effekt hängt stark von den Akzeptor-Kodotierungen ab (nach Ueokà [16]).

Grenzflächeneffekt ist. Im folgenden soll daher ein kurzer Blick auf die Defektchemie der Grenzflächen geworfen werden.

Werden Festkörper thermisch behandelt, tendieren Defekte dazu, während des Abkühlens zu Grenzflächen zu wandern. Treibende Kräfte sind dabei die Minimierung elastischer Energien, die durch Gitterspannungen um die Defekte entstehen und elektrostatische Wechselwirkungen mit den Raumladungszonen. Die Bildung einer geladenen Kristalloberfläche oder Korngrenze ist in Ionenkristallen die Folge unterschiedlich großer Bildungsenergien der einzelnen thermischen Defektarten. Häufig ist die Bildungsenergie für Frenkel-Defekte in den dichtgepackten Ionenkristallen so groß, daß sie gegenüber den Schottky-Defekten vernachlässigt werden können. Dann kommt es in Systemen mit mehreren Ionensorten zu einer Anreicherung der Grenz-

fläche mit Ionen mit geringerer Schottky-Bildungsenergie und der Bildung einer benachbarten Raumladungszone mit einer Anreicherung an den entsprechenden Leerstellen. Wegen der Ladungsneutralität können die Ionensorten jedoch nicht völlig getrennt behandelt werden. Für BaTiO₃ ergeben sich folgende Schottky-Reaktionen:



Um das Segregations-Verhalten von Akzeptor- und Donatordotierungen in BaTiO₃ - und SrTiO₃-Keramiken zu untersuchen, haben Chiang und Takagi [17] nanoaufgelöste EDX-Untersuchungen an den Korngrenzen durchgeführt. Für BaTiO₃-Proben, die mit jeweils 2 mol% Niob und Mangan dotiert waren, fanden sie, daß Donatordotierungen keine nennenswerte Ortsabhängigkeit der Konzentration aufweisen, während Akzeptordotierungen an den Korngrenzen in einer im Vergleich zum Korninneren 4-8fach erhöhten Konzentration vorliegen (siehe Abbildung 3.8).

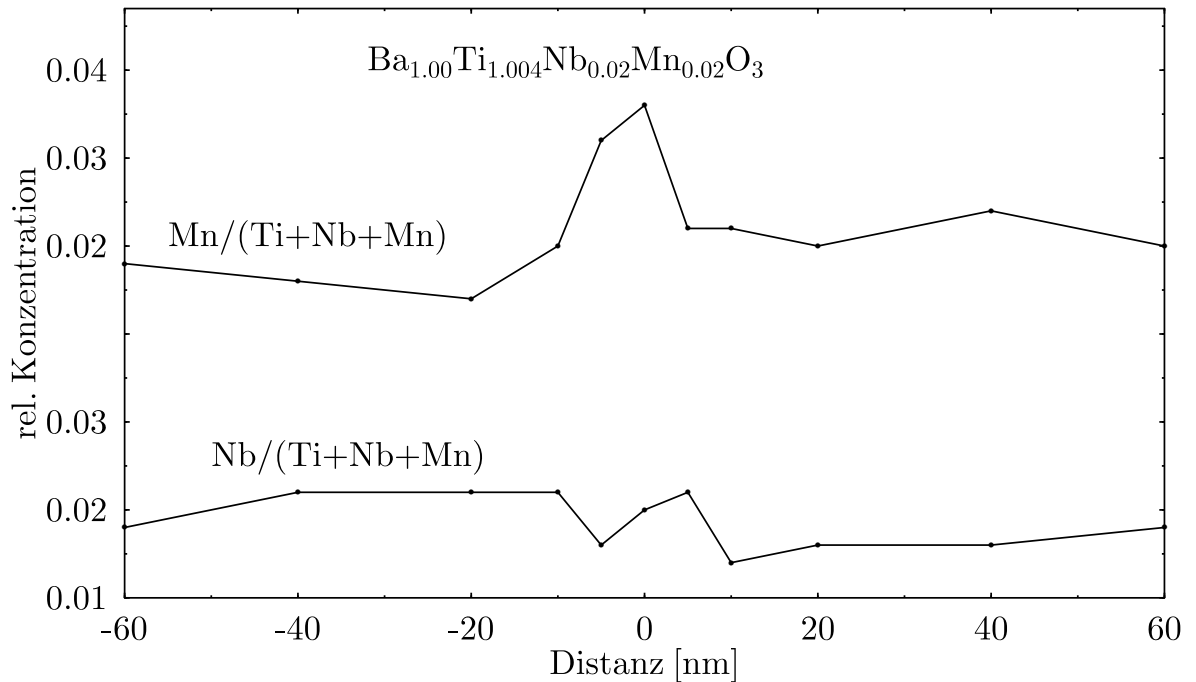


Abbildung 3.8: Konzentrationsverlauf für Mangan (Akzeptor) und Niob (Donator) an der Korngrenze einer BaTiO₃ -Keramik (aus Chiang und Takagi [17])

Weiter stellen Chiang und Takagi [17] fest, daß andere Akzeptoren wie z.B. Ga_{Ti}³⁺ in SrTiO₃ ein Verhältnis der Dotierungskonzentration zwischen Korngrenze und Vo-

lumen von bis zu 60:1 aufweisen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß in dem Temperaturbereich, in dem die Akzeptorsegregation stattfindet, Mangan überwiegend 4-wertig und somit isovalent zu Titan vorliegt. Hieraus resultiert eine schwächere treibende Kraft als beim Gallium. Zu den in diesen Arbeiten gewählten Konzentrationen, die durch das Auflösungsvermögen der EDX-Messung vorgegeben sind, ist anzumerken, daß sie die tatsächlich in PTCR-Elementen vorkommenden deutlich übertreffen.

3.2.4 Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an BaTiO_3

Die ESR-Spektroskopie ist im Zusammenhang mit dem PTCR-Effekt von BaTiO_3 schon mehrfach als Untersuchungsmethode herangezogen worden [18–21]. Als ESR-Sonden wurden dabei Mangan, Chrom und Eisen-Ionen verwendet. Von Vorteil ist bei der ESR-Spektroskopie, daß die für den Vergleich mit realen PTCR-Proben erforderlichen geringen Konzentrationen der Akzeptoren hier sogar gewünscht sind und die Sensitivität keine Probleme bereitet. In Ergänzung der Leitfähigkeitsuntersuchungen als integraler Methode werden Aussagen über die Sonden und ihre direkten lokalen Umgebungen erzielt.

Kutty *et al.* [19] interpretierten als erste die bemerkenswerten Intensitätsunterschiede des Mangan-Signals in den ESR-Spektren zwischen Raumtemperatur und 200 °C als Valenzwechsel des Mangans. Bis dahin wurde dieses Phänomen auf die strukturellen Veränderungen des Wirtsgitters zurückgeführt [18, 22]. Die ESR-Untersuchungen an keramischen Proben in diesem Temperaturbereich wurden vor allem von Jida und Miki [20] sowie Miki *et al.* [21] intensiviert und um Leitfähigkeitsmessungen erweitert.

3.3 Experimente

3.3.1 Probenpräparation

Die untersuchten BaTiO_3 -Keramiken wurden nach Standard-Festkörpersyntheseverfahren hergestellt. Die Präparationsanleitungen wurden meist der Literatur entnommen (z.B. [21]). Neben der Präparation im Hause wurde eine Probe von Prof. H.-I. Yoo (Solid State Ionics Research Laboratory, School of Materials Science and

Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea) zur Verfügung gestellt.

Zur Probenherstellung werden BaCO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 und MnO_2 bzw. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Gd_2O_3 als Pulver in den entsprechenden Verhältnissen gemischt. Die in größeren Mengen verwendeten Ba- und Ti-Verbindungen hatten dabei eine nominelle Reinheit $> 99,95\%$. Das erhaltene Pulver wird danach bei etwa 900°C für 2 h calciniert. Das nunmehr zu BaTiO_3 reagierte Pulver wird nochmals in der Kugelmühle homogenisiert und in Tabletten gepreßt. Anschließend erfolgt das Sintern bei Temperaturen zwischen 1350°C und 1400°C . Es wurde bei allen Proben ein leichter Ti-Überschuß verwendet. Für Material mit einem Ti:Ba-Verhältnis zwischen 1 und 2 liegt oberhalb von 1322°C neben festem BaTiO_3 eine flüssige Phase vor (siehe Phasendiagramm in Abbildung 3.9).

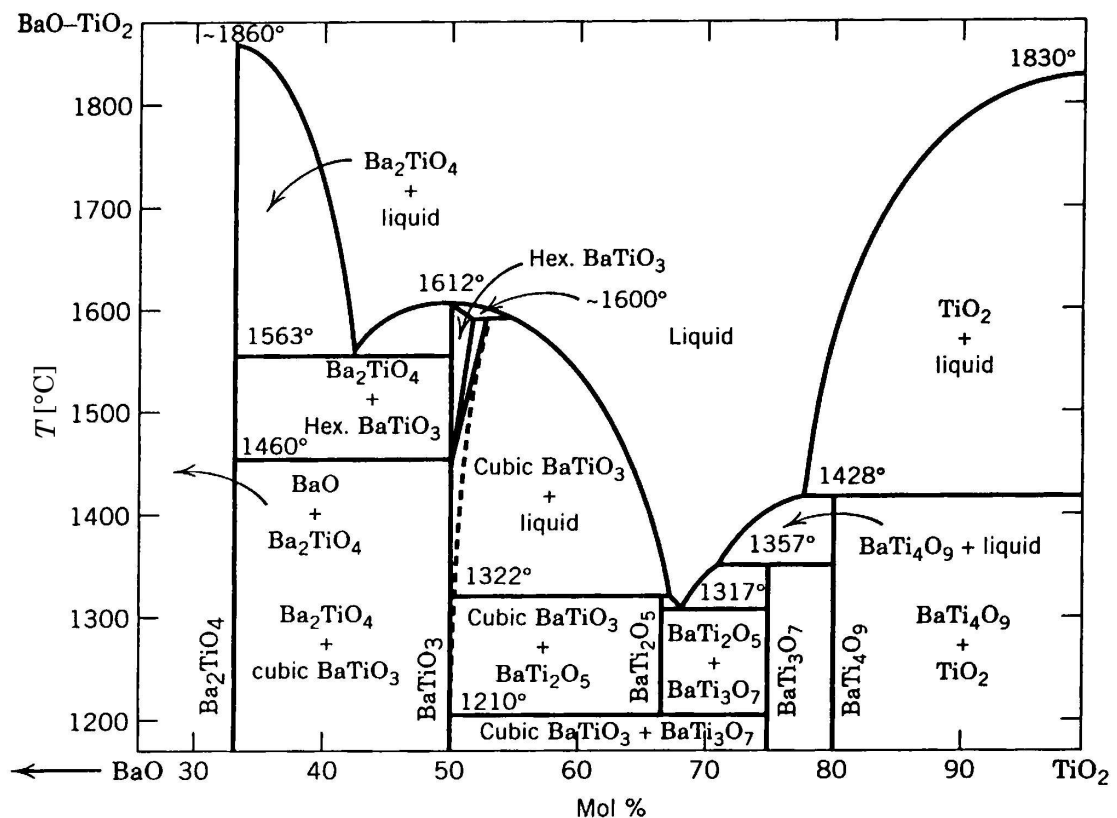


Abbildung 3.9: Phasendiagramm des binären Systems BaO-TiO_2 nach [23].

Eine solche flüssige Phase unterstützt den beim Sintern stattfindenden Materialtransport entlang der Korngrenzen maßgeblich. Beim Abkühlen wurden die thermo-

dynamischen Randbedingungen variiert. Mit einer Geschwindigkeit von 1,5 K/min⁻¹ wurde auf 1100 °C abgekühlt. Danach wurden die Proben bei konstanter Temperatur für 2 h in verschiedenen Gasatmosphären äquilibriert. Anschließend wurden die Proben innerhalb von 30 min im jeweiligen Gasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Einige Proben wurden auch ohne Äquilibrierung bei 1100 °C gleichmäßig von der Sinter- auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.2 ESR-Untersuchungen an Mn-dotiertem BaTiO₃

In Anlehnung an den Artikel von Miki *et al.* [21] wurden einige mit Niob als Donator und Mangan als Akzeptor dotierten Proben der formalen Zusammensetzung BaTi_{1-x-y}Nb_xMn_yO₃ mit x=0,0014 und 0,00005<y<0,0002 hergestellt.

Vier mit 50 ppm Mangan dotierte (y=0,00005) Proben wurden bei 1100 °C in unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten getempert. Eine mit einer Ar/H₂ Gasmischung mit log(*P*_{O₂}) ≈ -17 stark reduzierte Probe zeigte in allen 4 strukturellen Phasen von 120 K bis 480 K ein ausgeprägtes Mn-Sextett. Die Identifizierung als Mn²⁺ erfolgt über die Übereinstimmung von *g*-Faktor und Hyperfeinaufspaltung mit den Einkristalluntersuchungen von Ikushima [22,24] (*g* = 2,002, *A* = 8,5 mT bei 480 K).

Abbildung 3.10 zeigt die ESR-Spektren von BaTiO₃-Keramiken einheitlicher Zusammensetzung, die in Atmosphären unterschiedlicher Sauerstoffaktivität getempert wurden. Bei 240 K ist BaTiO₃ orthorhombisch und bei 480 K kubisch.

Das Mn²⁺-Sextett ist in der orthorhombischen Phase nur in der stark reduzierten Probe präsent. In der kubischen Phase ist es in allen Proben bis auf die am stärksten oxidierte vorhanden.

Die Mangan in geringen Konzentrationen enthaltenden Proben zeigten in der kubischen Phase das typische Sextett der $| - 1/2, M_I \rangle \leftrightarrow | + 1/2, M_I \rangle$ Übergänge. Nimmt man an, daß sich Mangan an den Korngrenzen anreichert, wäre es möglich, daß sich aus der Spin-Spin-Wechselwirkung benachbarter Mangan-Ionen eine Linienverbreiterung ergibt. Ferner sollte man annehmen, daß die Linien inhomogen verbreitert sind und daher am ehesten mit einem Gaußprofil zu beschreiben wären. Deswegen wurde eine Linie des Sextetts mit hoher Auflösung bezüglich des Magnetfelds gemessen, um eine Linienformanalyse durchführen zu können. Wie Abbildung 3.11 zeigt, läßt sich die als isotrop angenommene experimentelle Linie mit einer Lorentzlinie viel besser als mit einer Gaußlinie anpassen.

Neben Proben, die in etwa die Zusammensetzung von PTCR-Elementen besit-

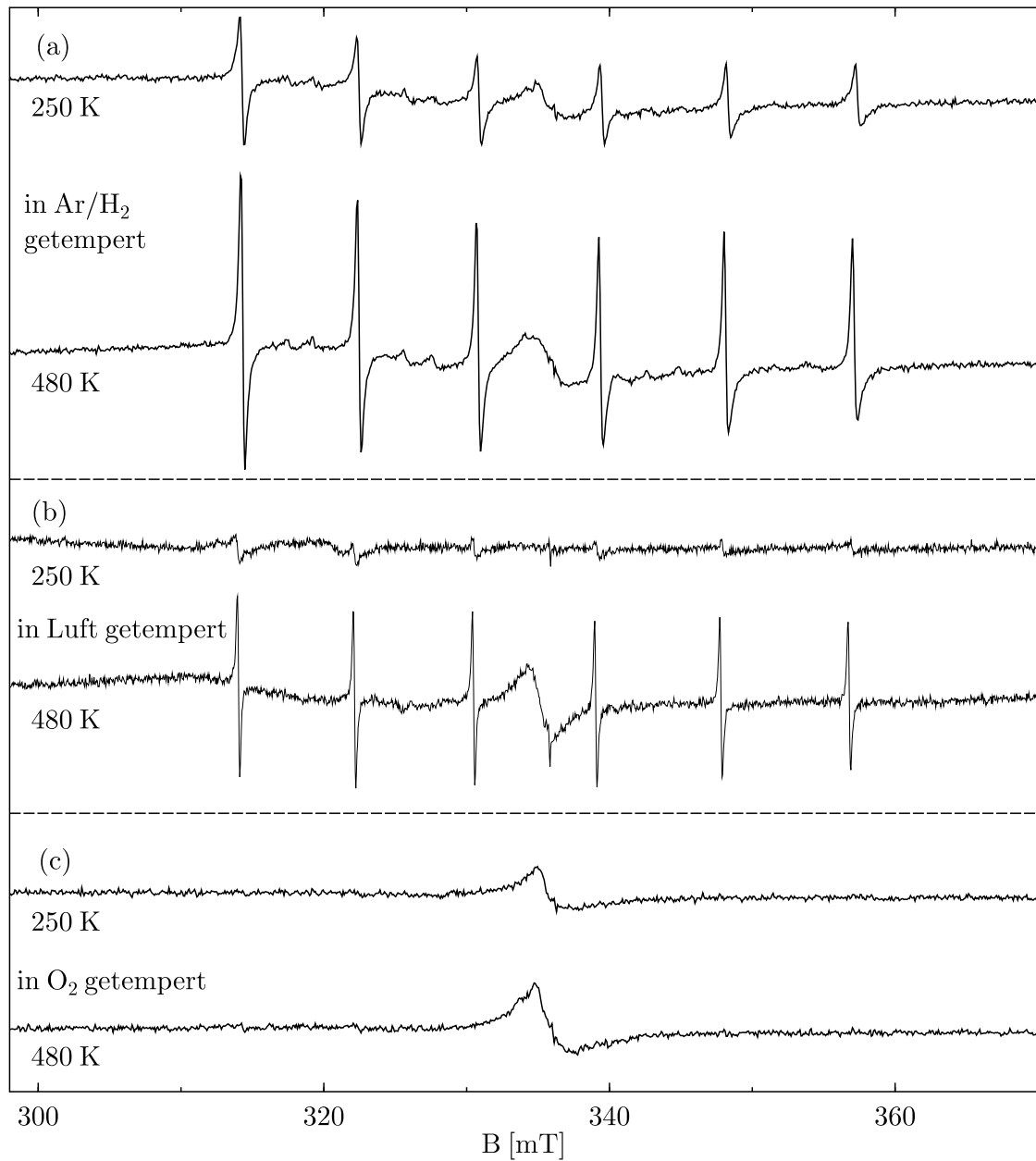


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit der Mangansignale in mit 50 ppm Mangan dotierten BaTiO_3 -Keramiken. Außer Mn enthalten diese Proben 0,14 mol% des Donators Nb.

zen, wurden auch BaTiO_3 -Proben untersucht, die nur mit Mangan aber nicht zusätzlich mit Donatoren dotiert wurden. Eine dieser Proben war freundlicherweise von Prof. Yoo zur Verfügung gestellt worden. Diese Probe mit der Zusammensetzung $\text{BaTiMn}_{0,01}\text{O}_3$ zeigte deutliche Abweichungen von dem bisher beschriebenen Ver-

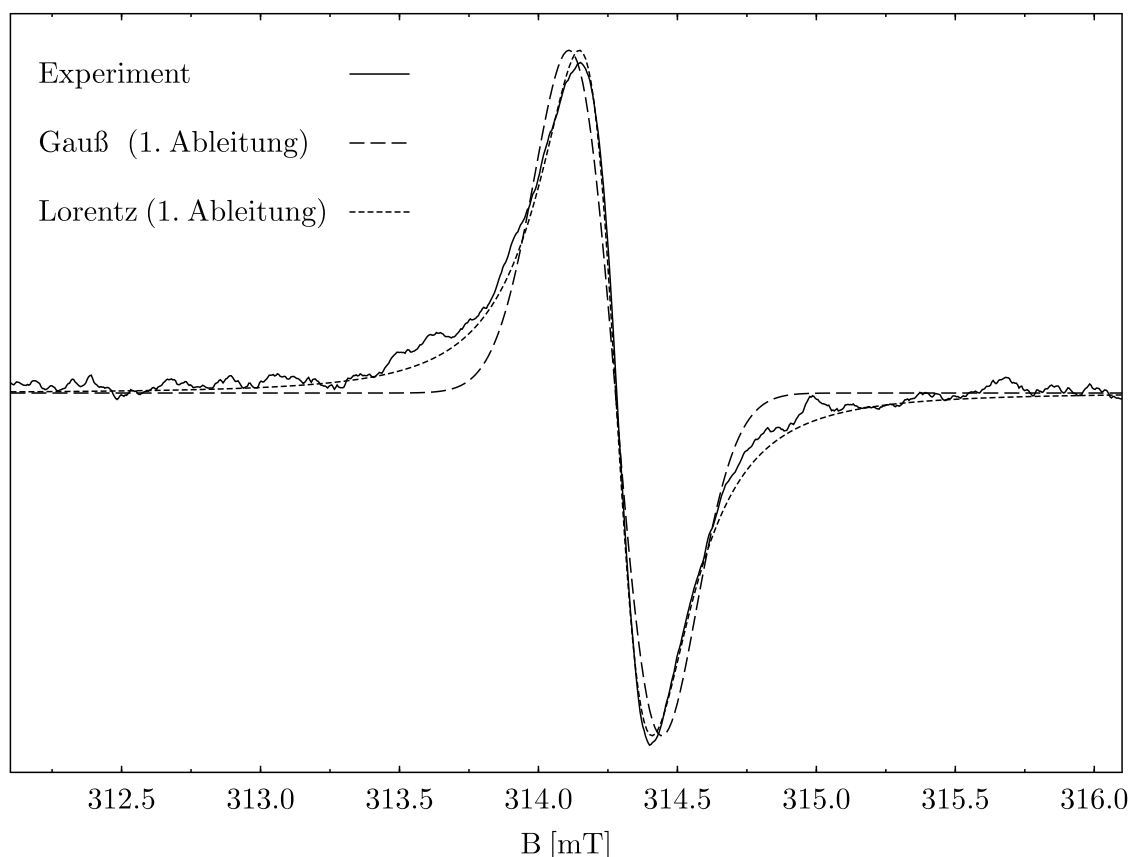


Abbildung 3.11: Bei 480 K (kubische Phase) aufgenommene einzelne ESR-Linie des Sextetts von Mn-dotiertem BaTiO_3 . Die gestrichelten Linien sind durch Minimierung der Fehlerquadratsumme an die experimentelle Kurve angepaßte Funktionen.

halten: Bei Raumtemperatur ist ein breites, nicht aufgelöstes Signal zu erkennen. Bei 500 K ein Sextett, bei dem die Einzellinien nicht aufgelöst sind (siehe Abbildung 3.12). Das deutet in dem Pulverspektrum auf einen anisotropen g -Faktor, trotz der bei dieser Temperatur kubischen Struktur von BaTiO_3 . Beim weiteren Aufheizen wird das Sextett immer besser aufgelöst. Abbildung 3.12 vergleicht bei 500 und 900 K aufgenommene Messungen des Mn^{2+} -Sextetts.

Bei 800 °C ist an Luft ein schwaches Sextett geringer Intensität erkennbar. Beim Reduzieren wächst ab $\log(P_{\text{O}_2}) \approx -16$ die Sextett-Intensität sehr schnell an, wobei nicht nur die Amplitude, sondern auch die Linienbreite zunimmt (siehe Abbildung 3.13).

Um sicherzugehen, daß sich die Probe nach Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks vor Aufnahme der Spektren im thermischen Gleichgewicht befand, wurden die Kinetiken einiger Relaxationsexperimente untersucht. Dazu wurde ein konstan-

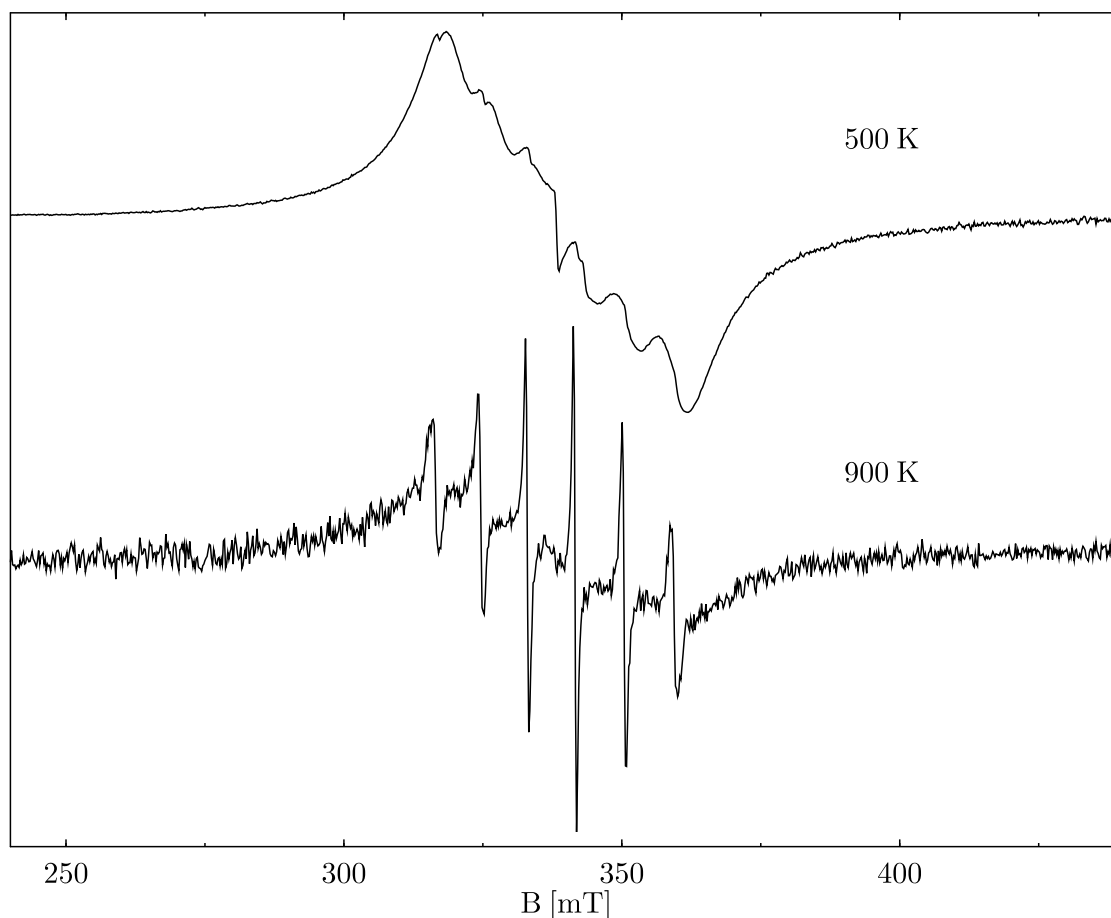


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von mit 1,0 mol% Mn dotiertem BaTiO_3 . Der Sauerstoffpartialdruck beträgt bei beiden Messungen 0,21 bar (Luft).

tes Magnetfeld eingestellt, das dem Maximum des $|-1/2, +1/2\rangle \rightarrow |+1/2, +1/2\rangle$ Übergangs entspricht und die zeitliche Änderung der Signalintensität nach Sauerstoffpartialdrucksprüngen verfolgt (siehe Abbildung 3.14). Aus diesen Messungen geht hervor, daß sich die Signalintensität nach 200 s kaum noch ändert. Bei einer Äquilibrierzeit von mindestens 5 min ist daher davon auszugehen, daß sich die Probe bei Aufnahme eines Spektrums im thermischen Gleichgewicht befindet.

Zur Ermittlung der Mn^{2+} -Konzentration kann man, da die Linienbreite nicht konstant ist, die Amplitude A der ESR-Linien (1. Ableitung der Absorption) nicht als proportional zur Konzentration annehmen. Ferner ist auch die Linienbreite ΔB der einzelnen Linien durch die Überlappung mit den Nachbarlinien nicht genau auszumessen. Deshalb kann auch die einfache Konzentrationsbestimmung nach

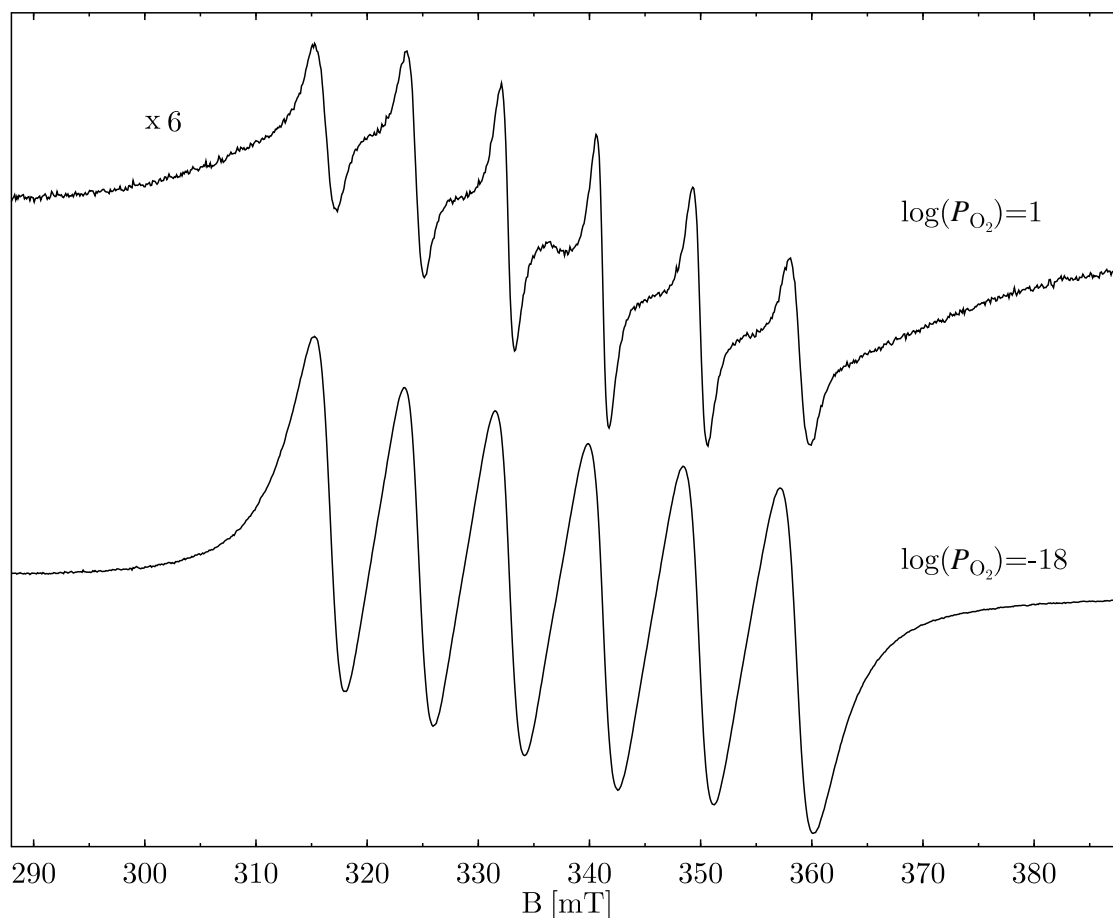


Abbildung 3.13: Mn^{2+} -Sextett in BaTiO_3 für zwei Sauerstoffpartialdrücke bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$. Zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken nehmen sowohl Amplitude als auch Linienbreite der ESR-Linien zu. Die Intensität des oberen Spektrums ist mit dem Faktor 6 multipliziert.

$[\text{Mn}^{2+}] \sim \Delta B^2 A$, nicht gut angewandt werden. Die Konzentrationsbestimmung muß also über die 2-fache Integration des Spektrums erfolgen.

Wie erste Versuche zeigen, läßt sich das Spektrum jedoch nicht mit einem einfachen Sextett approximieren. Die erste Integration (siehe Abbildung 3.15) zeigt bereits verstärkt den Einfluß eines breiten Untergrunds nicht aufgelöster Linien. Diese können sowohl von der Meßapparatur selbst als auch von der Probe stammen. Das BaTiO_3 kann Mangan noch in den Valenzen 3+ und 4+ enthalten, für die bei dieser Temperatur eine sehr kurze Relaxationszeit und ein entsprechend breites Signal erwartet wird. Außerdem ist denkbar, daß Mangan noch in weiteren Phasen z.B. als Manganoxid vorliegt. Die ansonsten nicht sehr einfache Aufteilung des Si-

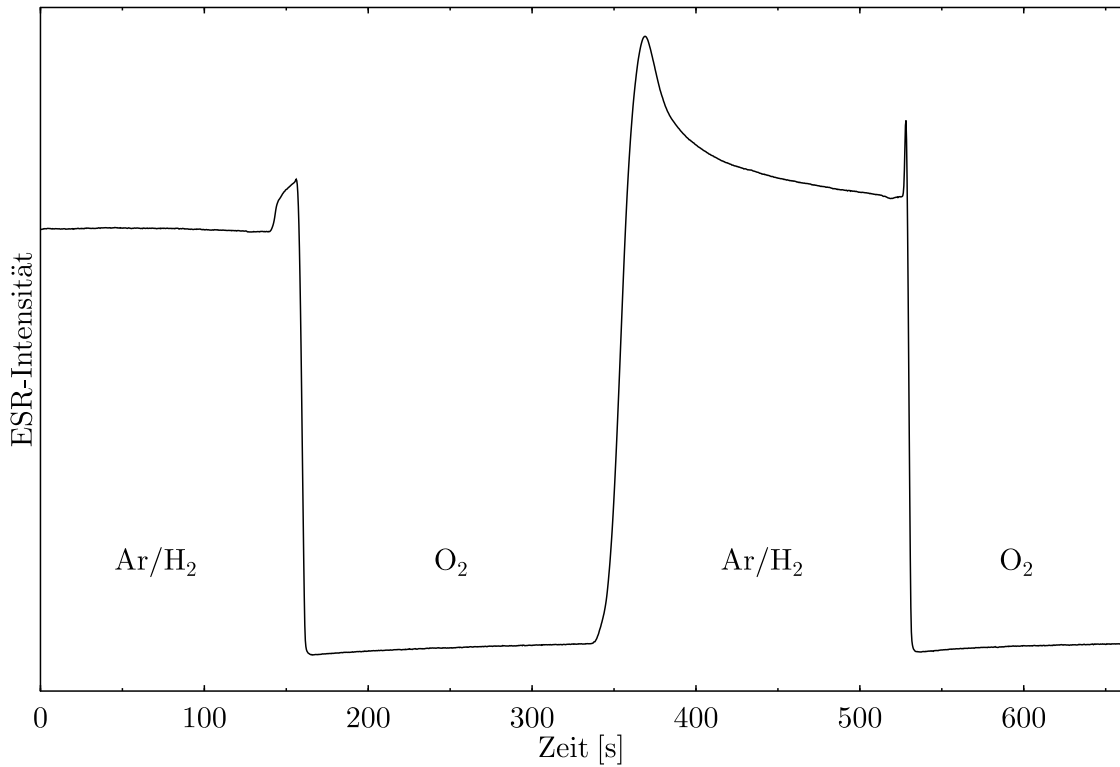


Abbildung 3.14: Intensität des Mn^{2+} -Signals für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke bei 800 °C. Umgeschaltet wurde zwischen einer reinen Sauerstoffatmosphäre (niedrig liegende Plateaus) und einem $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ Gemisch mit $\log(P_{\text{O}_2}) \approx -22$ (hohe Intensität). Die Ausschläge bei 150, 350 und 520 s beruhen wahrscheinlich auf Unregelmäßigkeiten in der Gaszusammensetzung nach dem Umschalten zwischen verschiedenen Mischungen

gnals in den Untergrund und das Mn-Sextett von Mn^{2+} in BaTiO_3 wird in diesem Fall dadurch erleichtert, daß Mn^{2+} ein isotropes Signal besitzt und auch in Pulverspektren durch eine einfache analytische Linienform gut angenähert werden kann (Abbildung 3.11).

Angenommen wird letztlich, daß das Mn-Sextett durch 6 Lorentzlinien unterschiedlicher Breite und Intensität dargestellt werden kann. Der Untergrund wird durch eine zentrale breite Lorentzlinie für beliebige Fremdsignale und einem zweiten Sextett für Mn^{4+} angenähert. Für dieses zweite Sextett werden Spinhamilton-Parameter nach Müller *et al.* [25] angenommen. Diese gelten zwar streng nur für 4,2 K, der g -Faktor kann jedoch als temperaturunabhängig gelten. Für die Hyperfeinaufspaltung wurde statt $A = 7,62$ mT für 800 °C ein etwas kleinerer Wert von $A = 7,5$ mT gewählt. Da sich aus der Anpassung für dieses Sextett Linienbreiten

von mindestens 17 mT ergeben, ist eine höhere Genauigkeit hier nicht notwendig. Aus den verschiedenen möglichen Quellen des Untergrundsignals wird klar, daß es nicht zwangsläufig möglich ist, diesen als konstant anzunehmen. Tatsächlich werden die besten Übereinstimmungen zwischen Meßkurve und der Summe der 13 Linien für jeweils verschiedene Untergrundlinien erreicht. Der Trend geht dabei zu einem für große Mn²⁺-Konzentrationen auch absolut kleineren Untergrund. Eine eindeutige Interpretation des zweiten Sextetts als Mn⁴⁺ ist aber nicht möglich. Vielmehr sollte es allgemein als für eine gute Anpassung notwendiger Beitrag angesehen werden. In Abbildung 3.15 werden das einfach integrierte Meßspektrum, das bei einem Sauerstoffpartialdruck von $P_{O_2} = 10^{-18}$ bar aufgenommen wurde, und die berechneten Linien verglichen.

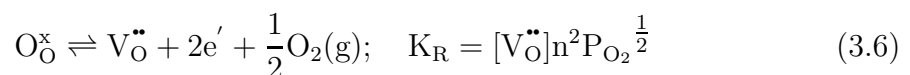
Die nur mit 200 ppm Mn dotierten und nicht Donator-dotierten Proben zeigten ein anderes Verhalten. An oxidierender Atmosphäre getempert, zeigt sich weder bei Raumtemperatur, noch bei 480 K in der kubischen Phase ein Mn²⁺-Sextett. Der Zustand Mn^{3+/2+} liegt offenbar in der Bandlücke und ohne Donator-Dotierung oberhalb des Fermi-niveaus.

Bei Raumtemperatur zeigen sich bei $g \approx 4$ zwei überlagerte Signale (siehe Abbildung 3.16). Das eine Signal besteht aus einer einzelnen Linie, die Cr³⁺ zugeordnet werden kann. Chrom liegt in vielen Verbindungen, die Elemente der Eisengruppe (in diesem Fall Ti) enthalten, als Verunreinigung in ESR-relevanten Konzentrationen vor. Das zweite Signal ist ein Sextett mit einem Abstand zwischen 1. und 6. Linie von ca. 39 mT. Daraus ergibt sich ein Hyperfeinaufspaltungsparameter von $A \approx 7,8$ mT. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Müller *et al.* [25] angegebenen Wert für Mn⁴⁺ in BaTiO₃ von $A = 7,62$ mT überein (zum Vergleich $A_{Mn^{2+}} = 8,5$ mT).

Weitere Linien sind bei $g \approx 2$ zu finden. Bei 800 °C ist an Luft oder reinem Sauerstoff kein Signal nachzuweisen. Erst durch die Reduktion mit einer CO/CO₂ Mischung mit $\log(P_{O_2}) \approx -14$ entsteht Mn²⁺. In der reduzierten Probe ist Mn²⁺ dann auch bei 500 K und Raumtemperatur nachzuweisen.

Zur weiteren Behandlung der Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Mangans soll die Defektchemie von sauerstoffdefizitärem BaTiO₃ näher betrachtet werden.

Da ist zum einen die Sauerstoffaustausch-Reaktion:



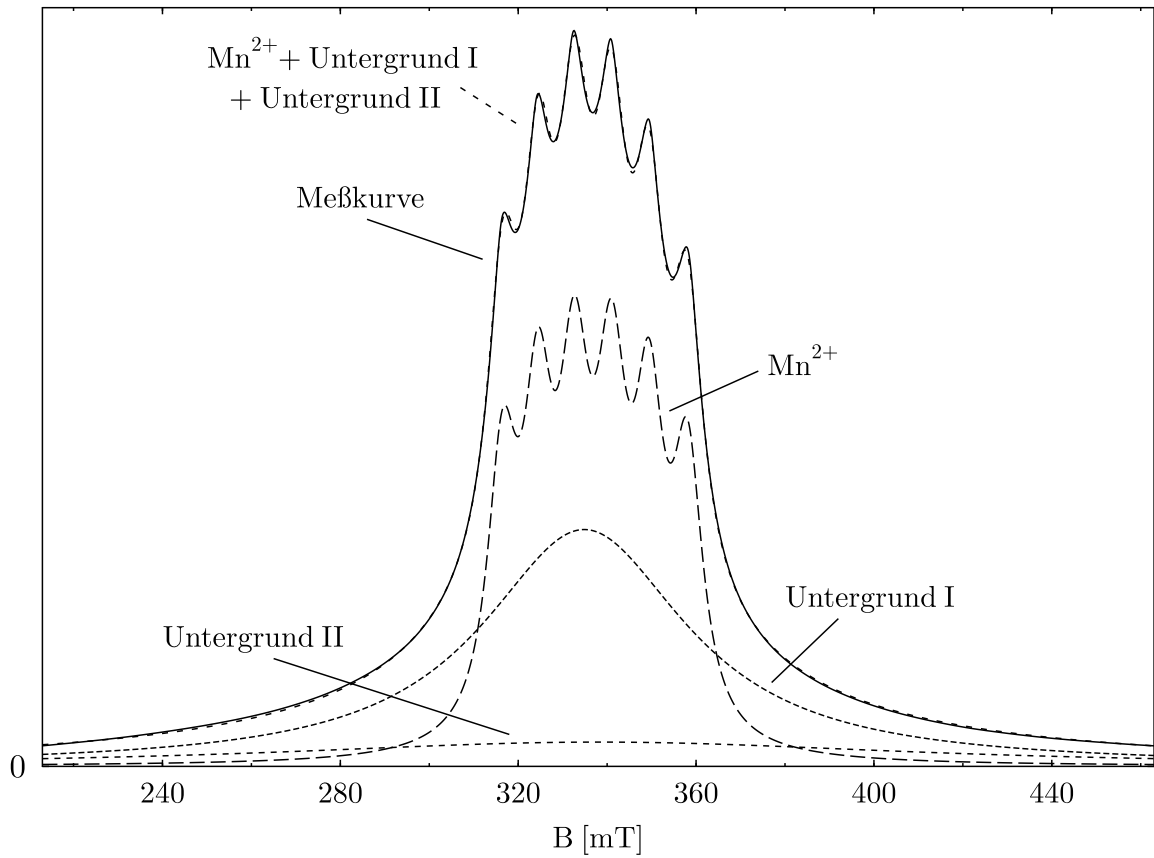
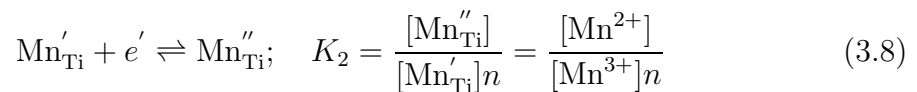
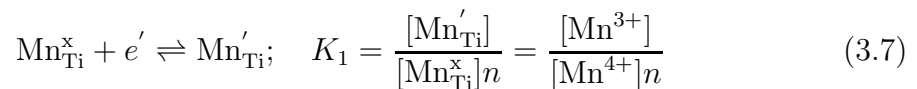


Abbildung 3.15: Einfach integriertes ESR-Spektrum einer mit 1 mol% Mn dotierten BaTiO₃-Keramik für $\log(P_{O_2}/\text{atm}) = -18$ und $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linie). Die gestrichelten Linien zeigen die durch numerische Anpassung gewonnenen Beiträge:

1. Des Mn²⁺-Sextetts.
2. Nicht näher bestimmter Untergrund (einzelne Lorentzlinie).
3. Ein zweites Sextett mit erheblich größerer Linienbreite (Signal nahe der Grundlinie, die Einzellinien sind wegen der Überlappung nicht aufgelöst).

Dieses zweite Sextett wird erst für niedrige Mn²⁺-Konzentrationen für eine gute Anpassung notwendig. Die Summe der einzelnen Beiträge fällt nahezu mit dem experimentellen Spektrum zusammen.

Und die beiden Reduktionsgleichungen von Mangan:



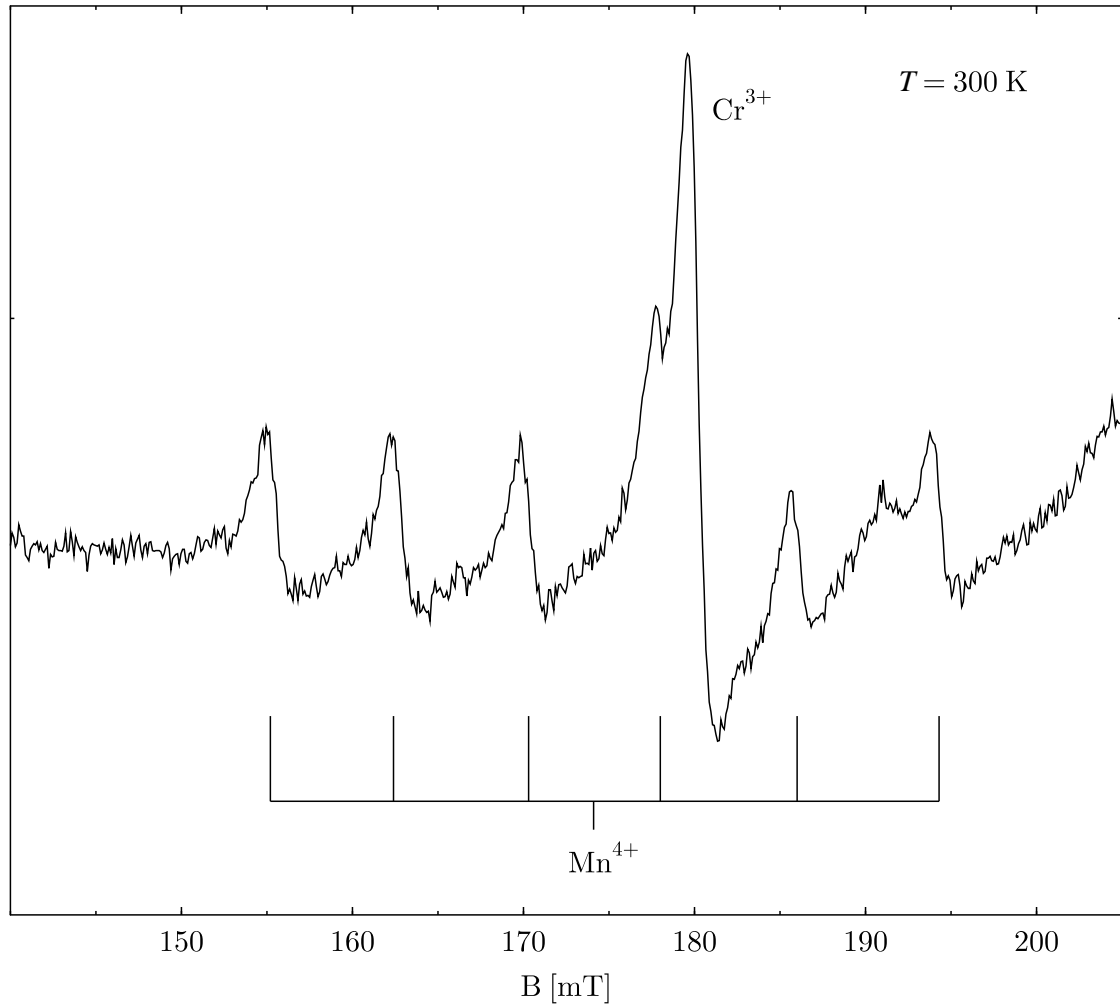


Abbildung 3.16: Raumtemperatur ESR-Spektrum von mit 200 ppm Mn dotiertem BaTiO₃ nach oxidierender Behandlung. Das Sextett stammt von Mn^{4+} und die einzelne, überlagerte Linie von Cr^{3+} .

Ferner soll immer das interne Gleichgewicht

$$0 \rightleftharpoons e' h^{\bullet}; \quad K_i = np \quad (3.9)$$

eingestellt sein.

Die Ladungsneutralität verlangt:

$$n + [\text{Mn}'_{\text{Ti}}] + 2[\text{Mn}''_{\text{Ti}}] = p + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] \quad (3.10)$$

Angenommen wird hierbei, daß Mangan nur Ti-Plätze besetzt. Eine weitere Annahme ist, daß außer Mn keine weiteren Fremdionen (in vergleichbarer Konzentration) in dem Material vorliegen. Bei einem Mangangehalt von 1% und der Verwendung

hochreiner Ausgangsmaterialien sollte diese Voraussetzung gut erfüllt sein. Eine Einschränkung ergibt sich für den hier nicht betrachteten Bereich mit ausschließlich 4-wertigem also zu Titan isovalentem Mangan auf der Titanposition. In diesem Fall könnten geladene Defekte kleinerer Konzentration das Ladungsgleichgewicht dominieren.

Desweiteren soll die Gesamt-Mangankonzentration konstant und gleich der nominellen Dotierung sein:

$$[\text{Mn}_{\text{Ti}}^{\text{x}}] + [\text{Mn}_{\text{Ti}}'] + [\text{Mn}_{\text{Ti}}''] = N_0 = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \hat{=} 1,0 \text{ mol\%} \quad (3.11)$$

Ziel ist es, eine Beziehung zwischen den experimentell zugänglichen Größen $[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']$ und P_{O_2} herzustellen.

Setzt man 3.10 und 3.9 in 3.6 ein ergibt sich

$$P_{\text{O}_2} = \left(\frac{2K_{\text{R}}}{(n + [\text{Mn}_{\text{Ti}}'] + 2[\text{Mn}_{\text{Ti}}''] - \frac{K_{\text{i}}}{n})n^2} \right)^2 \quad (3.12)$$

Hier lassen sich mit $n = \frac{[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']}{[\text{Mn}_{\text{Ti}}']K_2}$ (vergleiche (3.8)) und

$$[\text{Mn}_{\text{Ti}}'] = -\frac{1}{2}[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2K_2}\right)^2 [\text{Mn}_{\text{Ti}}'']^2 + \frac{K_1}{K_2}[\text{Mn}_{\text{Ti}}''](N_0 - [\text{Mn}_{\text{Ti}}''])} \quad (3.13)$$

alle Variablen außer $[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']$ und P_{O_2} eliminieren. Die Gleichgewichtskonstanten K_{j} sind zumindest näherungsweise aus anderen Untersuchungen (elektrische Leitfähigkeit, coulometrische Titration [26, 27]) bekannt (siehe Tabelle 3.1).

	1100 °C	1000 °C	900 °C	800 °C
K_1/cm^{-3}	$4,2 \times 10^{-15}$	$8,1 \times 10^{-15}$	$2,8 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-14}$
K_2/cm^{-3}	$5,2 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-16}$	$4,2 \times 10^{-16}$	$1,9 \times 10^{-16}$
$K_{\text{R}}/\text{cm}^{-9}\text{bar}^{1/2}$	$5,0 \times 10^{50}$	$4,0 \times 10^{48}$	$1,4 \times 10^{46}$	$1,5 \times 10^{43}$
$K_{\text{i}}/\text{cm}^{-6}$	$2,9 \times 10^{33}$	$3,6 \times 10^{32}$	$3,1 \times 10^{31}$	$1,4 \times 10^{31}$

Tabelle 3.1: Literaturwerte für die Gleichgewichtskonstanten K_{j} aus [26, 27]. Die Autoren geben dabei Werte des Produktes $K_{1,2} \cdot K_{\text{i}}$ an. K_1 und K_2 bei 800 °C sind aus Werten bei höheren Temperaturen extrapoliert, die anderen K_{j} aus Tabellen bzw. Graphen entnommen.

Die somit erhaltene Gleichung läßt sich nicht nach $[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']$ auflösen. Da aber das Intervall, in dem sich die Werte von $[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']$ bewegen, bekannt ist (zwischen 0 und

$1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), kann ein Wert für $[\text{Mn}_{\text{Ti}}'']$ vorgegeben und daraus der zugehörige Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} berechnet werden. Abbildung 3.17 zeigt den Verlauf der aus doppelter Integration des Mn^{2+} -Sextetts bestimmten Mn^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in doppeltlogarithmischer Auftragung. Im Vergleich hierzu sind die aus coulometrischer Titration und Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Konzentrationen der verschiedenen Mn-Spezies dargestellt.

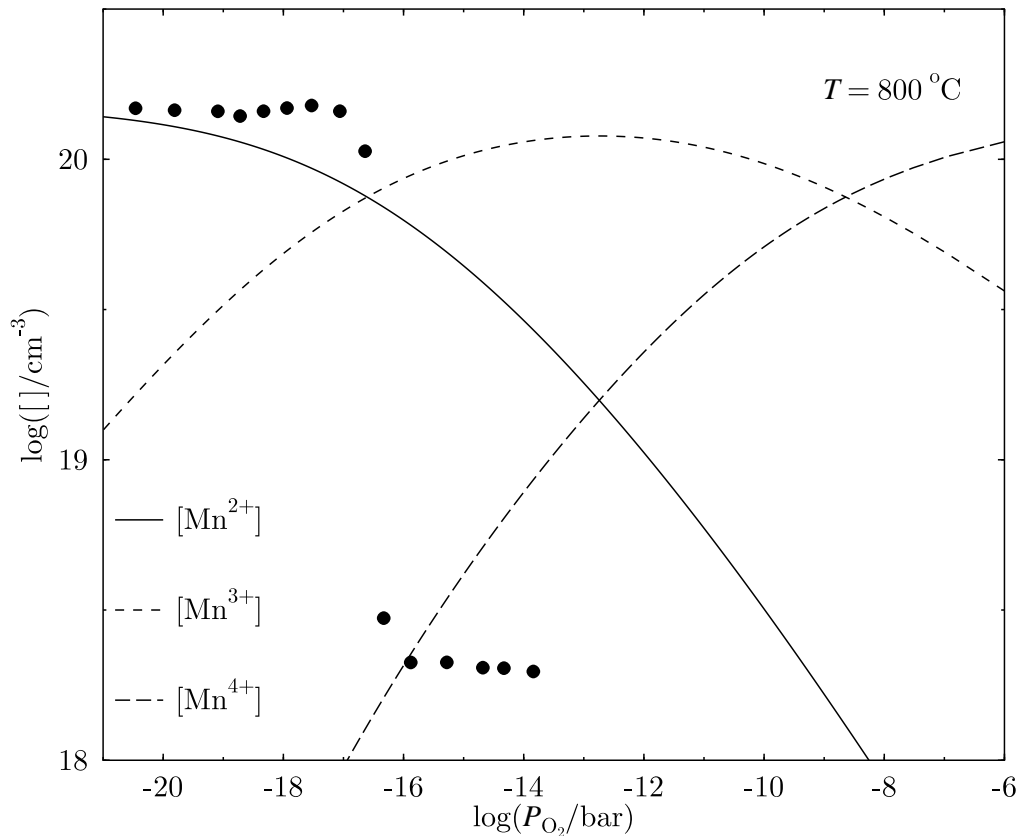


Abbildung 3.17: Experimentell bestimmte Mn^{2+} -Konzentration (gefüllte Kreise) von 1% Mn-dotiertem BaTiO_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die eingezeichneten Linien zeigen die aus den von Yoo und Mitarbeitern [26, 27] bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_j berechneten Konzentrationsverläufe der verschiedenen Manganspezies.

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Mn-Konzentration für eine mit 200 ppm Mn dotierte Probe ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Qualitativ entspricht die Partialdruckabhängigkeit der Mn-Konzentration dieser Probe, der mit 1 mol% Mn dotierten. In diesem Fall geht die Mn^{2+} -Konzentration jedoch auf Null zurück.

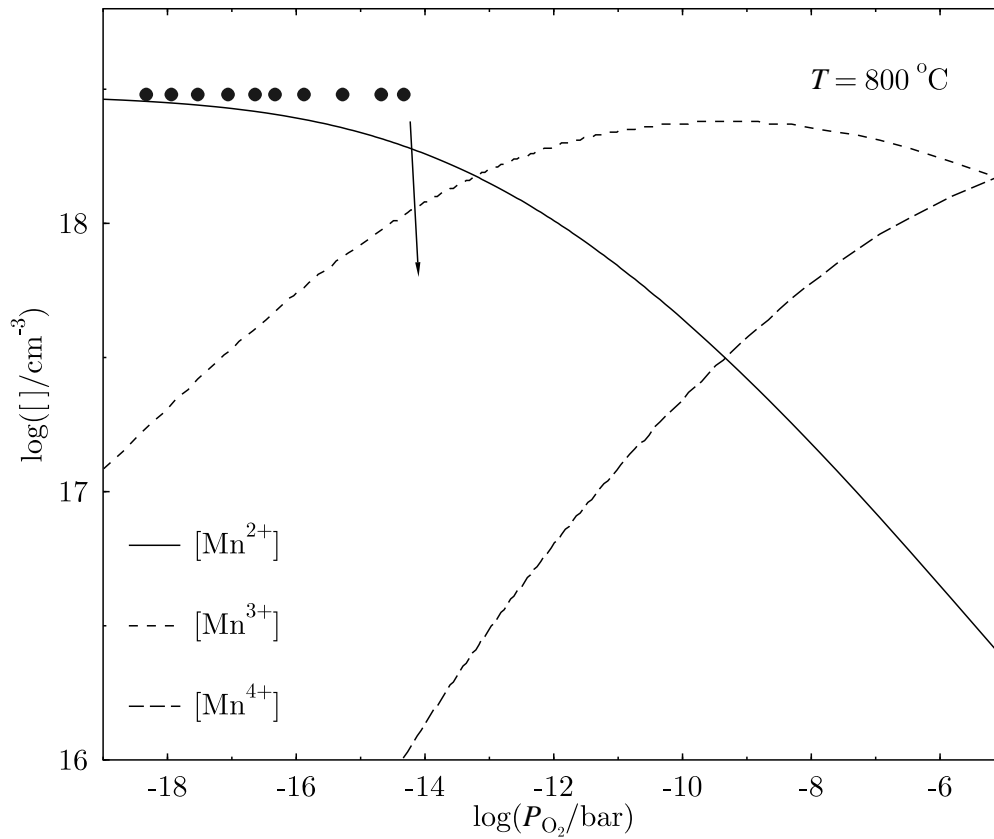


Abbildung 3.18: Mn^{2+} -Konzentration (gefüllte Kreise) von mit 200 ppm Mn dotiertem BaTiO_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Für $\log(P_{\text{O}_2}) > -14$ ist die Mn^{2+} -Konzentration kleiner als die Nachweisempfindlichkeit. Die eingezeichneten Linien zeigen die aus den von Yoo und Mitarbeitern [26, 27] bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_j berechneten Konzentrationsverläufe der verschiedenen Manganspezies.

3.3.3 ESR-Untersuchungen an Fe-dotiertem BaTiO₃

Zu Fe-dotiertem BaTiO₃ existieren vor allem Einkristalluntersuchungen (z.B. [28, 29]). Aus diesen läßt sich schließen, daß Eisen als 3-wertiges Ion auf dem Titanplatz eingebaut wird. Ferner folgt, daß Fe³⁺ nicht an der displaziven Bewegung der Ti-Ionen, insbesondere an der Phasenumwandlung bei 120 °C, teilhat, sondern in allen Phasen in der Mitte des Sauerstoffoktaeders verbleibt. Trotzdem bewirken allein die Veränderungen des Oktaeders große Änderungen in den Parametern der ESR-Spektren (siehe Tabelle 3.2).

Symmetrie	Temperatur	g	a [10^{-4} cm ⁻¹]	D [10^{-4} cm ⁻¹]
kubisch	160 °C	$2,0036 \pm 0,002$	$0,0102 \pm 0,001$	≈ 0
tetragonal	27 °C	$2,0036 \pm 0,002$	$0,0091 \pm 0,002$	+929
orthorhombisch	-60 °C	$2,0036 \pm 0,002$	$0,0094 \pm 0,002$	-64 ± 1
rhomboedrisch	-196 °C	$2,0036 \pm 0,002$	$0,0115 \pm 0,001$	≈ 0

Tabelle 3.2: Literaturwerte der Spin-Hamilton-Parameter von Fe³⁺ in BaTiO₃ [28]

Die Untersuchung von Fe-dotierten BaTiO₃-Keramiken soll helfen, die Rolle der Akzeptoren in PTCR-Elementen besser zu verstehen. Wie oben erwähnt, führt die Zugabe von Eisen ebenfalls zu einer Verbesserung der PTCR-Charakteristik (siehe Abbildung 3.7). Die ESR-Untersuchungen an Mn-dotierten Keramiken legen einen Zusammenhang zwischen Valenzwechsel des Akzeptors und Widerstandserhöhung nahe, und es wäre eine gute Bestätigung, wenn ähnliches für Eisen beobachtet werden könnte.

Weiter wird in der Arbeit von Jida und Miki [20] in PTCR-Keramiken ein ESR-Signal beobachtet, das einem Elektron auf einer Sauerstoffleerstelle (Farbzentrum) mit einer assoziierten Bariumleerstelle zugeordnet wird. Dieses Signal zeigt einen deutlichen Intensitätssprung bei den Phasenübergängen von rhomboedrisch nach orthorhombisch und von tetragonal nach kubisch. Dieses Analogon zum Verhalten des Mangans könnte helfen, den PTCR-Effekt in nicht akzeptor-kodotierten Proben zu erklären. Die Sensitivität der ESR-Spektroskopie reicht in vielen Fällen aus, geringe Mengen an Verunreinigungen mit Fe³⁺, Cr³⁺ und Mn²⁺ auch in polykristallinen Proben nachzuweisen. Daher sind mögliche Verunreinigungen in eine Interpretation der ESR-Spektren einzubeziehen.

Zuerst wurde nach der oben beschriebenen Methode eine Probe der Zusammensetzung BaTi_{0,9}Nb_{0,002}Fe_{0,0005}O₃ präpariert. Dabei wurde zu 98% angereichertes ⁵⁷Fe

verwendet. Hierdurch sollte bei entsprechend geringer Linienbreite die Hyperfeinaufspaltung durch die Wechselwirkung mit dem Kernspin $I = 1/2$ dieses Isotops eine leichtere Zuordnung der ESR-Signale ermöglicht werden.

Es wurden an dieser Probe ESR-Spektren zwischen 120 K und 480 K aufgenommen. In der rhomboedrischen und der kubischen Phase zeigt sich ein intensives Signal, das mit den Parametern $S = 1/2$, $g_{\text{iso}} = 2,006$ und $\Delta B = 2$ mT beschrieben werden kann. Genausogut läßt sich das Signal mit $S = 1/2$, $I = 1/2$, $g_{\text{iso}} = 2,006$, $A = 0,8$ mT und $\Delta B = 1,6$ mT simulieren. Aus diesem Grund ist kein direkter Nachweis der Hyperfeinwechselwirkung möglich (siehe Abbildung 3.19). Die Zuordnung der Linie zu Eisen erfolgt daher durch die Beobachtung, daß ein Signal vergleichbarer Intensität nur in Fe-dotierten Proben auftritt. Da Fe^{2+} und Fe^{4+} in diesem Temperaturbereich kein ESR-Signal zeigen, muß Fe^{3+} vorliegen.

In der orthorhombischen und der tetragonalen Phase sind dagegen keine Signale nennenswerter Intensität zu beobachten. Das gilt nicht nur für den Bereich um $g = 2$. Besonders kritisch wurde der Bereich um $g = 6$ beobachtet, da hier die Signale von d^5 -Ionen in tetragonaler Umgebung mit Nullfeldaufspaltungen $D > h\nu$ zu erwarten wären.

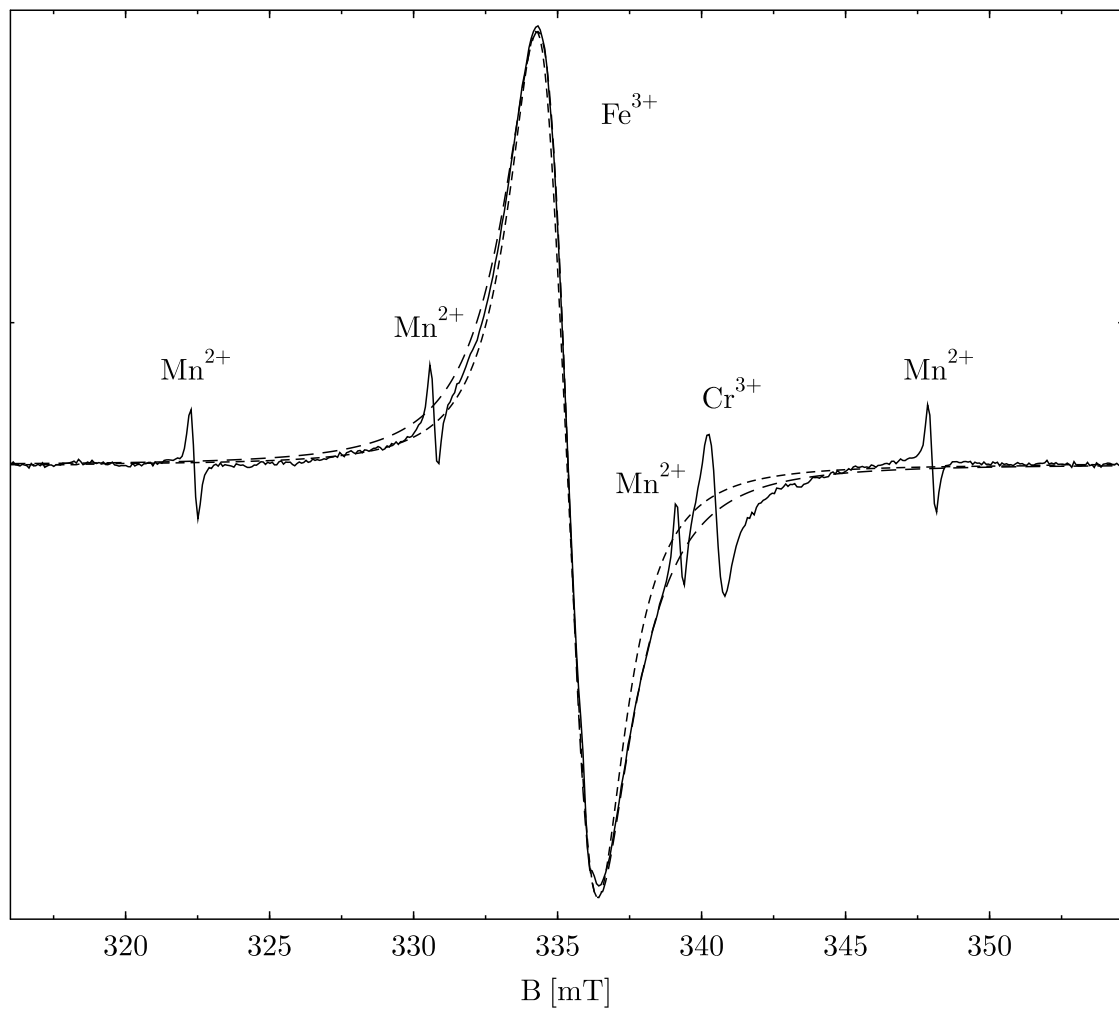


Abbildung 3.19: Bei 480 K aufgenommenes ESR-Spektrum von Fe-dotiertem BaTiO_3 . Die gestrichelten Linien sind gerechnete Spektren, die beide das Experiment gut reproduzieren. Das eine ist ohne Hyperfeinaufspaltung, das andere mit $I = 1/2$ und $A = 0,8$ mT gerechnet. Die kleinen äquidistanten Linien stammen von einer Mn-, die bei 342 mT von einer Cr-Verunreinigung.

3.3.4 ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem BaTiO₃

Die Cr-Kodotierung führt bei den BaTiO₃-Keramiken zu einer Verstärkung des PTCR-Effektes. Die Verstärkung ist aber wesentlich geringer als für die Fe- und Mn-Kodotierung.

Die ESR-Spektren der mit Chrom kodotierten Proben zeigen ein intensives Signal bei $g = 1,98$. In der kubischen Hochtemperaturphase ist dieses Signal isotrop, während es in der tetragonalen Phase eine Winkelabhängigkeit zeigt, die mit einer axialen Nullfeldaufspaltung \mathbf{D} ($D_{xx} = D_{yy}$) erklärt werden kann. Dieses Signal ist detailliert von Müller *et al.* [30] beschrieben worden. Die Nullfeldaufspaltung verringert sich mit zunehmender Temperatur kontinuierlich, bis sie in der kubischen Phase ganz verschwindet. Abbildung 3.20 zeigt ein Raumtemperaturspektrum und den Vergleich mit einem gerechneten Spektrum. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit den Spinhamiltonparametern $|D| = 15,6$ mT und $g_{\text{iso}} = 1.9749$. Dies liegt nah an den von Müller *et al.* [30] angegebenen Werten ($|D| = 16,2$ mT und $g_{\text{iso}} = 1.975$). Die kleine Differenz in der Nullfeldaufspaltung ist wahrscheinlich auf eine nicht exakt gleiche Meßtemperatur zurückzuführen.

Die durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgespaltenen Übergänge zwischen den $| -1/2, M_I \rangle \leftrightarrow | +1/2, M_I \rangle$ Zuständen des ⁵³Cr-Isotops, sind nur undeutlich aufgelöst. Die $| -1/2, \pm 3/2 \rangle \leftrightarrow | +1/2, \pm 3/2 \rangle$ Übergänge des gerechneten Spektrums stimmen in ihrer Lage jedoch mit zwei kleinen absorptionsartigen Details des Meßsignals überein. Die Feinstruktur (die äußeren Übergänge $| \pm 3/2 \rangle \leftrightarrow | \mp 1/2 \rangle$) konnte im Gegensatz zu den Untersuchungen von Schwartz und Wechsler [31], wie allerdings in Pulverspektren häufig zu beobachten, nicht nachgewiesen werden. Ursache ist wahrscheinlich eine Verteilung des Feinstrukturparameters D . Dadurch werden die äußeren Übergänge stärker als die zentralen Übergänge verbreitert. Auch Schwartz und Wechsler messen in ihren Pulveruntersuchungen eine gegenüber dem zentralen Übergang deutlich verminderte Intensität der Feinstruktur.

Im Gegensatz zu Mangan und Eisen ist das Chrom-Signal in allen Phasen präsent. Die Intensität des Signals unterscheidet sich zwischen den Phasen nicht signifikant.

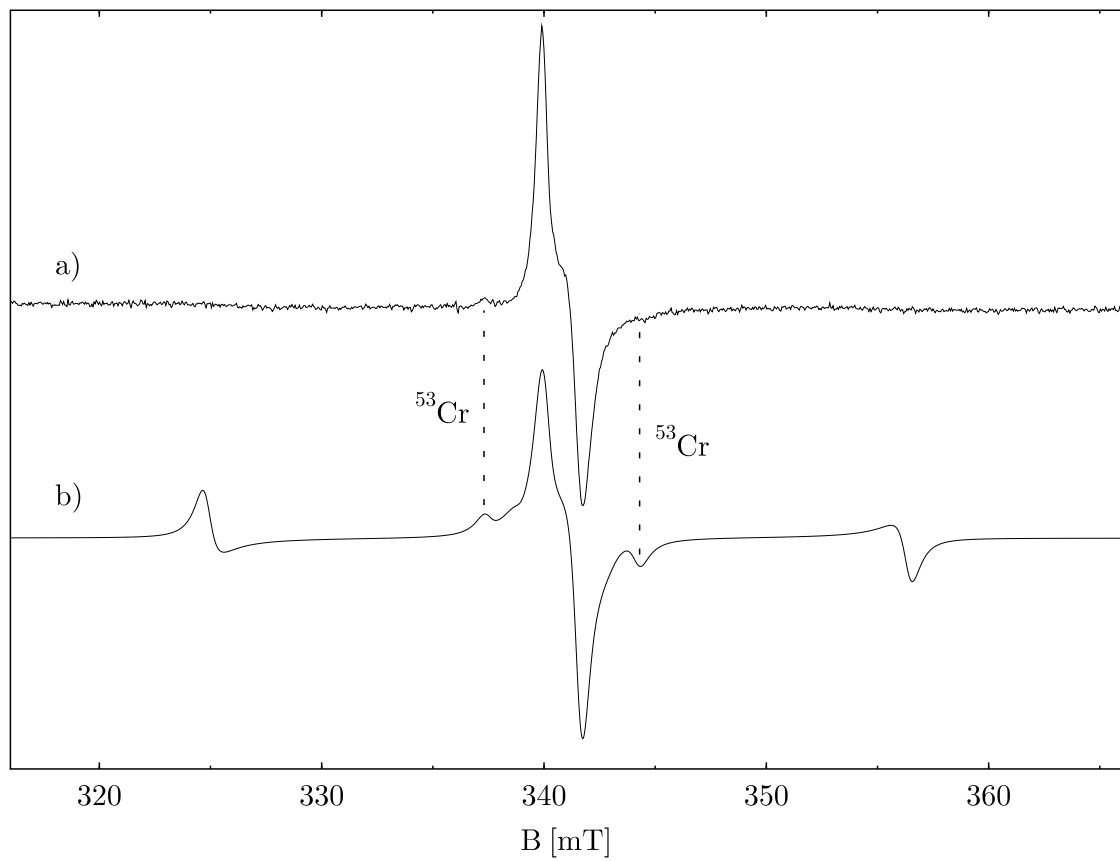


Abbildung 3.20: ESR-Spektrum von Cr-dotiertem BaTiO_3 bei Raumtemperatur. a) Experiment, b) gerechnetes Spektrum, die äußeren Übergänge sind ohne, der zentrale mit Hyperfeinwechselwirkung gerechnet.

3.3.5 ESR-Untersuchungen an Gd-dotiertem BaTiO_3

Um auch den zweiten Kationenplatz des Perowskitgitters temperaturabhängig zu beobachten, wurde eine mit 0,6 mol% Gd dotierte Probe hergestellt. Durch den großen Ionenradius (nach Shannon und Prewitt [5] $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1,247 \text{ \AA}$ in 9-facher Koordination, in 12-facher theoretisch noch größer) kommt für Gd^{3+} nur der Bariumplatz in Frage ($r_{\text{Ba}} = 1,75 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}} = 0,745 \text{ \AA}$). Es existieren bereits ESR-Untersuchungen zu dieser ESR-Sonde in BaTiO_3 , allerdings nicht an PTCR-, daß heißt n-dotiertem Material. Zwar wirkt auch Gd^{3+} auf einem Ba^{2+} -Platz als Donator, eine typische Dotierungskonzentration für ESR-Untersuchungen von 200 ppm kann aber leicht kleiner als eine typische Akzeptor-Hintergrunddotierung sein.

Die temperaturabhängig gemessenen ESR-Spektren (Abbildung 3.21) zeigen ein intensives Signal und reflektieren erwartungsgemäß die Phasenumwandlungen des BaTiO_3 . Dies ist auf die Symmetrieänderungen des Wirtsgitters zurückzuführen. Größere Intensitätsänderungen, die einen Valenzwechsel vermuten ließen, lassen sich im 2-fach integrierten Spektrum nicht beobachten. Die deutliche Amplitudenerhöhung des zentralen ESR-Signals in der kubischen Phase läßt sich sowohl auf das Zusammenfallen der 7 Übergänge ($S = 7/2$) zurückführen, als auch auf den schmalen Magnetfeldbereich, über den sich das Signal erstreckt.

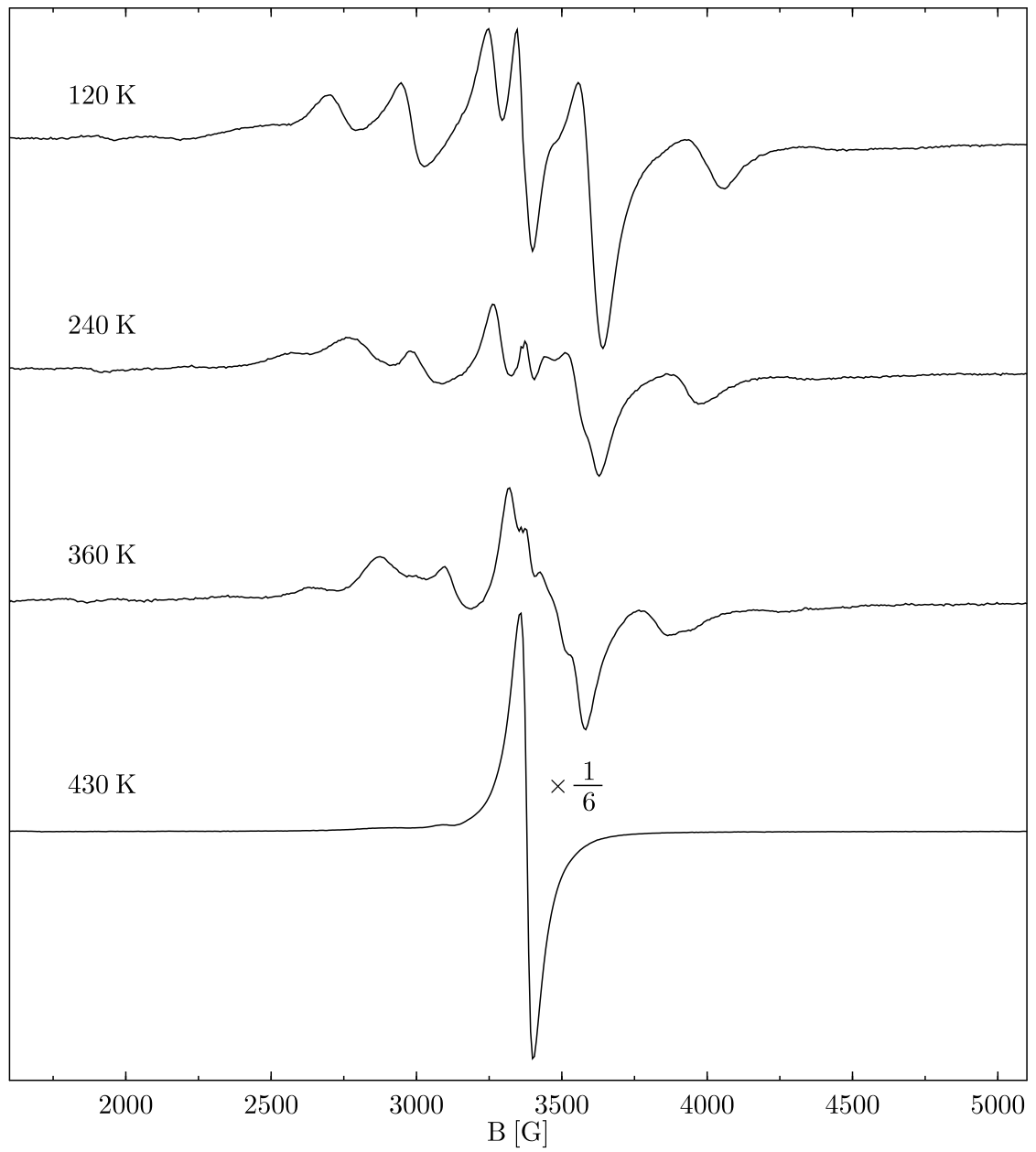


Abbildung 3.21: ESR-Spektren von Gd-dotiertem BaTiO_3 . Das Signal stammt von 3-wertigem Gadolinium.

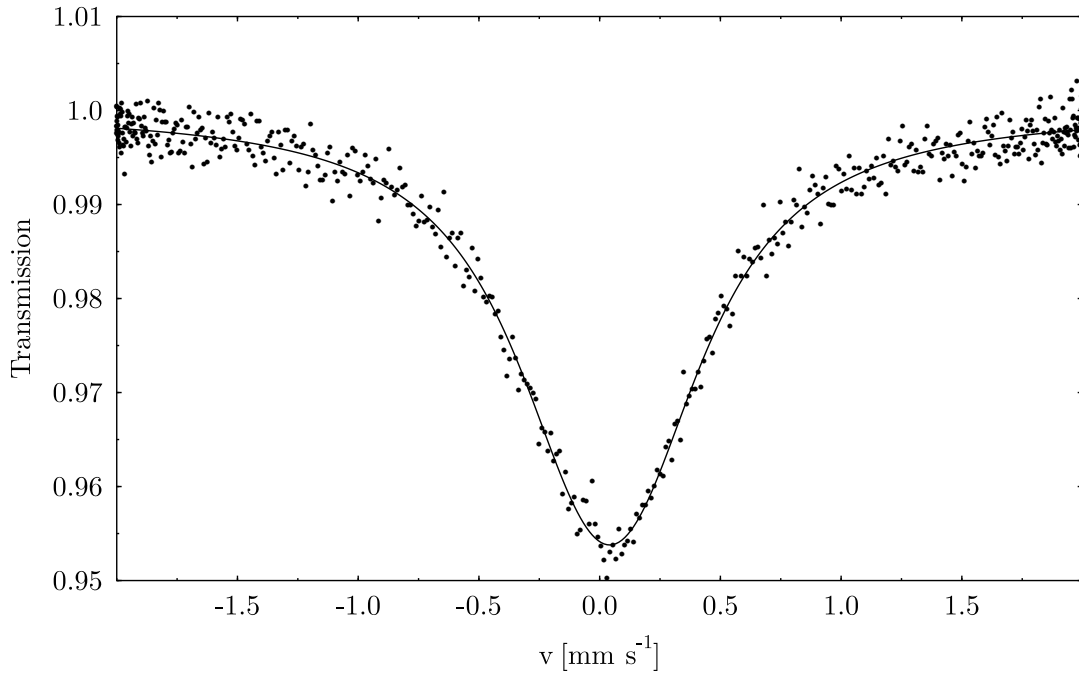
3.3.6 Mößbauerspektroskopie an Sn-dotiertem BaTiO₃

Sn-dotiertes BaTiO₃ bzw. feste Lösungen von BaTiO₃ und BaSnO₃ sind bereits von Chekin *et al.* [32] und Belov *et al.* [33] mittels temperaturabhängiger ¹¹⁹Sn-Mößbauerspektroskopie untersucht worden. Die Autoren kamen dabei zu dem Ergebnis, daß von den Mößbauer-Parametern einzig der Debye-Waller-Faktor beim Phasenübergang ferroelektrisch ↔ paraelektrisch ein sprunghaftes Verhalten zeigt. Ziel der hier präsentierten Untersuchungen war die Wiederholung der Versuche an einem Material, das in den typischen Konzentrationen mit Donatoren und Akzeptoren dotiert war.

Die in-situ mößbauerspektroskopischen Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 295 K bis 430 K durchgeführt. Die untersuchte Probe besaß die Zusammensetzung BaTi_{0.9681}Sn_{0.03}La_{0.0015}Mn_{0.0004}O₃. Zinn dient dabei als Mößbauer-Sonde, Lanthan als Donator- und Mangan als Akzeptor-Dotierung. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Das Spektrum lässt sich mit nur einem Subspektrum gut anpassen. Die Isomerieverschiebung von 0.04 mm s⁻¹ und die geringe Quadrupolaufspaltung von 0.2 mm s⁻¹ sind typisch für vierwertiges Zinn in einer oktaedrischen Koordination mit stark ionischen Bindungen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß Sn ausschließlich Ti-Atome substituiert.

Die Quadrupolaufspaltung kann als Maß für die lokale Symmetrie des detektierten Gitterplatzes betrachtet werden. Sie ist sensitiv auf interatomare Abstände und Verzerrungen der lokalen Koordination. Der strukturelle Phasenübergang von der tetragonalen Tieftemperaturphase zur kubischen Hochtemperaturphase sollte daher zu einer signifikanten Abnahme der Quadrupolaufspaltung führen. Ein derartiges Verhalten dieses Parameters konnte hier allerdings nicht beobachtet werden.

Die ferroelektrischen Eigenschaften in der Tieftemperaturphase entstehen durch Multiminima-Potentiale in den Ti-Oktaedern. Diese stark anharmonischen Potentiale führen zum Auftreten von weichen Phononen-Moden, die sich in der Mößbauerspektroskopie durch anomales thermisches Verhalten des Debye-Waller-Faktors und des temperaturabhängigen Beitrages der Gitterdynamik zur Isomerieverschiebung, dem quadratischen Dopplereffekt, äußern. Auch in diesen beiden Parametern konnte im Gegensatz zu den bereits erwähnten Untersuchungen von Chekin *et al.* [32] und Belov *et al.* [33] kein Einfluß der Phasenumwandlung beobachtet werden. Ur-

Abbildung 3.22: Mößbauerspektrum von $^{119}\text{Sn}^{4+}$ in BaTiO₃.

sache hierfür sind wahrscheinlich die unterschiedlichen Ionenradien der Ti^{4+} - und Sn^{4+} -Ionen. Der größere Radius der Sn-Ionen führt demnach zu einer lokalen Ver-
spannung des Gitters, so daß die Sn-Sondenatome nicht das gleiche Verhalten wie
die Ti^{4+} -Ionen aufweisen, d.h. die Umwandlung findet lokal nicht statt.

3.3.7 Rasterkraftmikroskopie der Domänenstruktur

Die Oberflächenladungen eines homogen polarisierten, ferroelektrischen Kristalls
würden ein makroskopisches elektrisches Feld mit der Energie W_E hervorrufen. Um
die Gesamtenergie zu verringern, reagiert der Kristall mit einer Domänenbildung.
Dabei wird zwar W_E verringert, jedoch muß für die Bildung der Domänen Ener-
gie aufgewendet werden. Diese besteht häufig aus elastischer Energie, die aus der
Fehlpassung der verschiedenen polarisierten Elementarzellen resultiert. Von Jonker [9]
wurde erkannt, daß die Oberflächenladungen die Raumladungszonen in PTCR-
Keramiken kompensieren könnten, woraus sich der niedrige Korngrenz Widerstand
unterhalb T_C erklären soll. Bei den hier durchgeführten Messungen sollte versucht
werden, mögliche Strompfade über Korngrenzen hinweg zu identifizieren.

Rasterkraftmikroskopie wurde bereits mehrfach zur Untersuchung der Struktur

ferroelektrischer Domänen von Perowskiten angewandt [34, 35]. Polykristalline Proben müssen sehr fein poliert werden, um die Struktur der ferroelektrischen Domänen des BaTiO₃ mit der Rasterkraftmikroskopie sichtbar zu machen. Der letzte Polierschritt erfolgt mit einer basischen Poliersuspension, die neben einem mechanischen Abtrag auch leicht ätzend wirkt. Die Ätzgeschwindigkeit ist von der Oberflächenladung und damit von der Polarisierung abhängig. Somit entsteht durch das Ätzen als Abbildung der Domänen eine topographische Struktur, die mit dem Rasterkraftmikroskop beobachtet werden kann. Abbildung 3.23 zeigt eine typische rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer BaTiO₃-Keramik.

Die schmalen Streifen repräsentieren benachbarte ferroelektrische Domänen, bei denen die Richtung der Polarisierung um 180° gedreht ist. Durch ein Drehen der Polarisierung und damit der längeren kristallographischen *c*-Achse um 90° entstehen Verspannungen. Diese produzieren wahrscheinlich die breiten Streifen. Abbildung 3.24 illustriert die Geometrie beim Aufeinandertreffen zweier Domänen mit unterschiedlichen Ausrichtungen der *c*-Achse.

Bei dem Ätzprozeß wird die Domänenstruktur zum Zeitpunkt des Ätzens quasi eingefroren und repräsentiert nicht unbedingt den Ist-Zustand während des Mikroskopierens. Die Verspannungen durch die unterschiedlich langen *a*- und *c*-Achsen sollten aber auch in-situ, also z.B. unter Stromfluß abzubilden sein. Daraus könnten Aussagen gewonnen werden, welchen Einfluß äußere Felder auf die Domänenstruktur ausüben. Leider ist es trotz verstärkter Bemühungen nicht gelungen, von einer stromdurchflossenen Probe rauscharme Bilder zu erhalten.

Ein weiterer Versuch zielte darauf, den Polier/Ätzprozeß unter Stromfluß durchzuführen. Diese Präparation führte zu keiner Hervorhebung der Domänenstruktur.

Außerdem wurden Rastertunnel-Experimente durchgeführt, um die Leitfähigkeit lokal abzubilden. Ziel war es dabei, die von den Modellen postulierte Ortsabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einer hohen Leitfähigkeit innerhalb der Körner und einer sehr geringen Leitfähigkeit an den Korngrenzen direkt nachzuweisen. Bei diesen Experimenten ergab sich innerhalb des gesamten präparierten Bereichs, also sowohl an Korngrenzen als auch innerhalb von Körnern, ein extrem geringer Tunnelstrom. Deswegen konnte kein vernünftiger Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe eingestellt und damit auch keine Bilder hergestellt werden.

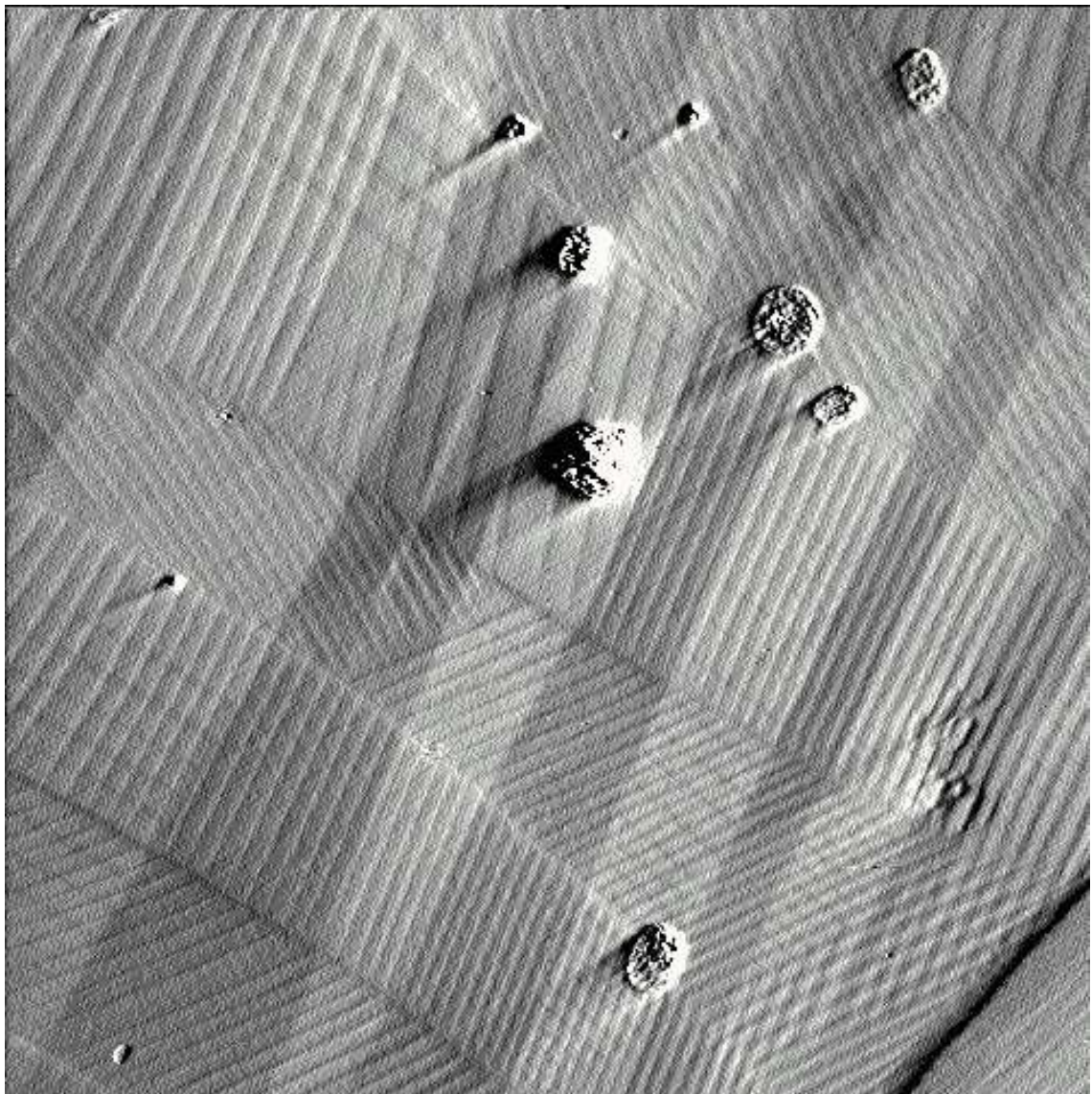


Abbildung 3.23: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Domänenstruktur einer BaTiO_3 -Keramik. Der abgebildete Bereich besitzt eine Kantenlänge von $25\ \mu\text{m}$.

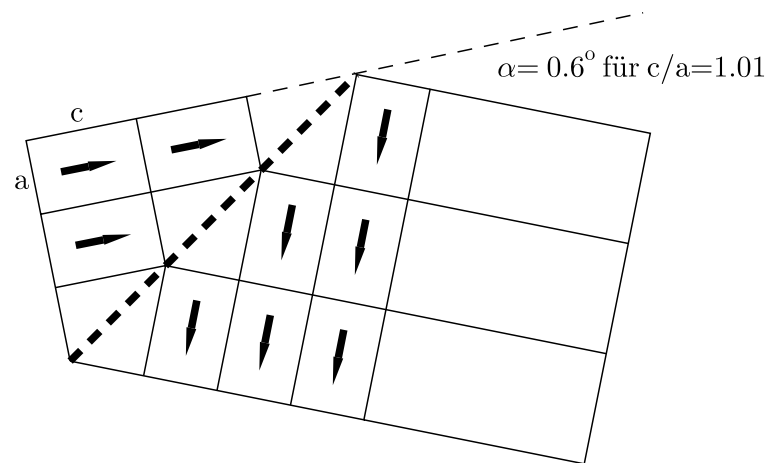


Abbildung 3.24: Verkippung der Kristallachsen an einer 90° -Domänengrenze. Der Längenunterschied zwischen a - und c -Achse ist ausgeprägter gezeichnet als tatsächlich für BaTiO_3 gegeben. Hier beträgt bei Raumtemperatur $c/a = 1,01$ und $\alpha = 0,6^\circ$.

3.4 Diskussion

Die nanoaufgelösten EDX-Messungen [17] belegen eindeutig die Segregation von Akzeptoren, insbesondere von Mangan, an den Korngrenzen von BaTiO_3 -Keramiken. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch die braune Färbung vieler hoch Mn-dotierter Keramiken, die von Mn_2O_3 herrühren könnte. Unterhalb von 527°C ist an Luft zwar MnO_2 (schwarz) stabil [36], aber das Gleichgewicht wird beim Abkühlen nicht unbedingt erreicht.

Weiter weisen akzeptordotierte Keramiken ein stark gehemmtes Kristallwachstum auf. Auch dies deutet auf eine zweite Phase an den Korngrenzen hin. Es bleibt aber offen, ob ein direkter Vergleich mit PTCR-Keramiken erlaubt ist, da diese nur eine sehr geringe Akzeptorkonzentration (maximal 200 ppm) und damit eine gute Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweisen. Der Zusammenhang erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß hohe Dotierungskonzentrationen zu geringen Kristallitgrößen und entsprechend vielen hochohmigen Korngrenzen im Material führen, bzw. zu so kleinen Körnern, daß die isolierende Randschicht nahezu das ganze Korn ausfüllt. Dieses Verhalten wurde zumindest für hohe Donatorkonzentrationen beobachtet [37]. Die braune Färbung als auch die nanoaufgelösten EDX-Messungen wurden jedoch an Proben beobachtet, die gegenüber PTCR-Keramiken um zwei Größenordnungen höhere Dotierungs-Konzentrationen aufweisen.

Aus der Linienbreite der ESR-Linien der Proben mit PTCR-Zusammensetzung läßt sich nicht auf eine erhöhte Konzentration an den Kornrändern schließen. Eine Linienverbreiterung wäre jedoch auch nur zu erwarten, wenn sich ein hoher Prozentsatz der Mn-Ionen in der Korngrenze befinden würde. Eine abschätzende Berechnung verdeutlicht dies: Nimmt man an, daß die Mn-Konzentration in einem 10 nm breiten Mantel (vergleiche Abbildung 3.8) eines kugelförmigen Korns das 10-fache der Volumen-Konzentration beträgt, ergibt sich für einen typischen Korndurchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$, daß sich in dem Mantel nur 0,6% des gesamten Mangans befinden. Demnach beobachtet man mit der ESR-Spektroskopie in erster Linie die Mangan-Ionen, die sich in geringer Konzentration im Volumen der Körner befinden.

In dem mit 200 ppm Mn und nicht mit Donatoren dotierten Material liegt das Mangan nach oxidierender Behandlung 4-wertig vor, wie sich aus dem schwachen Signal bei $g \approx 4$ in den ESR-Messungen schlußfolgern läßt (siehe Abbildung 3.16). Ein g -Faktor dieser Größe ist typisch für ein d^3 -Ion mit einer Nullfeldaufspaltung, die größer als die Energie der Mikrowellenstrahlung ist (siehe auch Abschnitt 4.4).

Darüber hinaus ist die für Mangan ($I = 5/2$) typische 6-fache Multiplizität des Signals erkennbar. Nach reduzierender Behandlung geht das gesamte Mangan in den 2-wertigen Zustand über. Hier ist das Mn^{2+} auch in der tetragonalen Phase nachzuweisen.

Die zusätzlich Donator-dotierten Proben zeigen auch oxidiert in der kubischen Phase ein starkes Signal von Mn^{2+} . Dies gilt auch für höhere Temperaturen bis mindestens 800 K. In-situ Redox-Experimente zeigen, daß durch starkes Reduzieren mit Wasserstoff die Intensität des Signals nur um ca. 10% ansteigt. Daraus läßt sich schließen, daß das Mangan überwiegend 2-wertig vorliegt. Wahrscheinlich ist daher die Annahme, daß Mangan bei hohen Temperaturen an Luft isovalent zu Titan vorliegt und deshalb keine treibende elektrostatische Segregationskraft existiert, auf den Fall des nur Mn-dotierten Materials beschränkt.

Das mit 1 mol% Mn dotierte BaTiO_3 von Prof. Yoo zeigt auch oxidiert (wie erhalten) bei Raumtemperatur ein schwaches, stark verbreitertes Mn^{2+} -Signal. Dieses hat auch in der kubischen Phase für $T \leq 500$ K anisotropen Charakter. Daraus könnte auf eine zweite nichtkubische Phase geschlossen werden, in der Mn^{2+} auch an Luft stabil ist. Ein reines Mangan(II)oxid kommt dabei nach Betrachtung des Phasendiagramms Mn-O nicht in Frage. Desweiteren zeigen auch röntgendiffraktometrische Untersuchungen in Korea an dieser Probe keinerlei Fremdphase. Da die Intensität des Mn^{2+} -Signals an Luft sehr schwach ist, kann angenommen werden, daß der Großteil des Mangans 3- oder 4-wertig vorliegt und eine etwaige Fremdphase nur einen Bruchteil der Hauptphase BaTiO_3 beträgt.

Die Intensitätssteigerung nach Reduzieren geht mit einer deutlichen Linienverbreiterung einher. Diese Konzentrationsabhängigkeit der ESR-Linien deutet auf eine zunehmende Spin-Spin-Wechselwirkung. Da die Linienform lorentzförmig bleibt, ist wahrscheinlich, daß die Lebensdauer durch zunehmende Spin-Flips verkürzt wird. Eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins würde zu gaußförmigen Linien führen und außerdem auch bei der Wechselwirkung mit Mn^{3+} - oder Mn^{4+} -Ionen auftreten (wenn auch wegen des etwas kleineren magnetischen Moments mit kleinerem Betrag).

Die aus den ESR-Spektren gewonnenen Mn^{2+} -Konzentrationen stimmen im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrucke mit den aus den anderen Methoden abgeleiteten Werten gut überein und treffen auch den Partialdruck gut, ab dem Mn praktisch vollständig als Mn^{2+} vorliegt. Der steile Anstieg der gemessenen $[\text{Mn}''_{\text{Ti}}]$ -

Werte mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck kann von den defekttheoretischen Modellierungen der Defektstruktur nicht wiedergegeben werden. Da die Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_i und K_R als gut gesichert gelten können, wurde versucht, durch kleine Variationen vor allem der $K_{1,2}$ eine bessere Anpassung zwischen Messung und Berechnung zu erreichen. Wesentliche Verbesserungen konnten dabei aber nicht erzielt werden. Verschiedene potentielle Fehler könnten für die schlechte Übereinstimmung verantwortlich sein:

1. Die den Meßwerten zugeordneten Partialdrücke sind im Bereich $-16 < P_{\text{O}_2} < -13,8$ fehlerhaft, da durch sehr kleine CO-Flüsse keine gleichmäßige Durchmischung erreicht wurde. Es ist aber zweifelhaft, ob in diesem Fall die Meßwerte einen so wohldefinierten und reproduzierbaren Verlauf zeigen würden.

2. Die theoretischen Voraussetzungen, daß das System vollständig durch die Gleichungen (3.6)-(3.10) beschrieben wird, sind nicht gut erfüllt. Damit läßt sich zumindest erklären, daß die Mn^{2+} -Konzentration nicht auf Null zurückgeht. Wahrscheinlich liegt als Verunreinigung ein Donator (in niedriger Konzentration) vor, der im Ladungsgleichgewicht nicht berücksichtigt wurde. Eine weitere Voraussetzung wäre allerdings, daß das Gleichgewicht zwischen Mn^{2+} und Mn^{3+} stärker auf der Seite von Mn^{2+} liegt als aus dem Literaturwert von K_2 folgt. Der wesentlich steilere Anstieg der Mn^{2+} -Konzentration zu kleinen P_{O_2} kann durch nicht berücksichtigte Verunreinigungen aber nicht erklärt werden.

3. Eventuell ist nicht das gesamte Mangan im BaTiO_3 gelöst und die Löslichkeit und damit die Gesamtkonzentration nimmt zu niedrigen Sauerstoffpartialdrücken zu. Dafür spricht die braune Färbung der Keramik im oxidierten Zustand. Dagegen spricht jedoch die Linienverschmälerung des Mn^{2+} -Sextetts beim Aufheizen und die schnelle Relaxation bei Sprüngen des Sauerstoffpartialdrucks.

4. Die Linienform des Mn^{2+} -Sextetts ist nicht exakt lorentzförmig. Dadurch würden sich aber die Werte nicht in der Größenordnung der beobachteten Abweichung verändern. Die Untersuchung des 200 ppm Mn-dotierten BaTiO_3 bestätigt die Übereinstimmung bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten. In diesem Fall sollte für höhere Aktivitäten die Löslichkeit der kleinen Manganmenge gegeben sein. Auf der anderen Seite wird der Einfluß von Verunreinigungen deutlich stärker und die Nachweisgrenze der ESR-Messung schneller erreicht.

Die Betrachtung der in der Literatur geschilderten ESR-Untersuchungen an Mangan in BaTiO_3 und der eigenen Experimente ergibt folgendes Bild: In oxidierten, aus-

schließlich Akzeptor(Mangan)-dotierten Proben liegt Mangan überwiegend 4-wertig vor. Die Proben sind unter diesen Temperbedingungen wahrscheinlich als Zusammensetzung von annähernd stöchiometrischem BaTiO_3 plus eventuelle Zweitphasen der zugefügten Sinterhilfen TiO_2 und SiO_2 anzusehen. Geringe Sauerstoffdefizite werden durch Mn^{2+} in der kubischen/rhomboedrischen, bzw. Ti^{3+} in der tetragonalen/orthorhombischen Phase kompensiert.

In reinem Sauerstoff oxidierte Nb- und Mn-dotierte Keramiken zeigen ebenfalls kein Mn^{2+} in der kubischen Phase. Nb^{5+} wird hierbei möglicherweise durch Kationenleerstellen ladungskompensiert. Bariumleerstellen sind aufgrund der geringeren Bildungsenergie des Schottkydefekts anzunehmen. Bei etwas niedrigerem Sauerstoffpartialdruck an Luft getemperte Proben zeigen oberhalb T_C ein intensives Mn^{2+} -Signal. Unterhalb T_C verschwindet das Signal fast vollständig.

Mit Wasserstoff-Gemischen reduzierte Mn-dotierte Proben zeigen Mn^{2+} in allen Phasen, unabhängig von einer zusätzlichen n-Dotierung. Es ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Stabilität von Mn^{2+} in der tetragonalen Phase von den Sauerstoffleerstellen abhängt, die in diesen Proben zur Ladungskompensation eingebaut werden. Auf der anderen Seite sollte eine Leerstelle in direkter Koordination zu Mn^{2+} insbesondere in der kubischen Phase leicht zu erkennen sein. In der Tat zeigt eine Probe, die mit 200 ppm Mn dotiert war, ein tetragonales ESR-Signal. In jedem Fall zeigen diese Messungen, daß eventuell in den Proben vorhandenes Mn^{2+} in der tetragonalen Phase auch in Pulverspektren leicht nachzuweisen ist.

Die eisendotierten Proben zeigen keine Hyperfeinaufspaltung, aber wie Simulationen zeigen, wäre bei der beobachteten Linienbreite eine Hyperfeinaufspaltung mit $A < 0,9$ mT auch nicht aufgelöst. Für $^{57}\text{Fe}^{3+}$ in BaTiO_3 liegen keine Literaturwerte für A vor. Der Vergleich mit MgO , einer Matrix, in der Eisen-Ionen ebenfalls Plätze innerhalb eines Sauerstoffoktaeders besetzen ($A = 1,17$ mT bei 4,2 K [38]), zeigt aber, daß ein solcher Wert durchaus realistisch wäre. Die große Intensität des Signals weit über der normaler Verunreinigungen deutet auf jeden Fall auf einen Zusammenhang zur Eisendotierung.

Aus Einkristalluntersuchungen von Fe^{3+} in BaTiO_3 ([28, 29]) liegen Werte für einige Parameter des Spinhamiltonoperators vor. Der g -Faktor liegt in allen 4 Phasen bei $g = 2,0036 \pm 0,002$. Dies liegt hinreichend nahe an dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von $g = 2,0024 \pm 0,001$. Die ermittelte Linienbreite ist für Fe^{3+} in einem kubischen Sauerstoffoktaeder relativ groß. Eine Erklärung wäre die Annah-

me, daß sich das Eisen in der Nähe der Korngrenzen in einer Verteilung von Gitterplätzen befindet. Zusammen mit der Überlagerung mit den Feinstrukturlinien käme es hierdurch zu einer inhomogenen Linienverbreiterung. Außerdem ist der in der Literatur angegebene Fehler des g -Faktors zu groß, als daß er direkt die Genauigkeit des Vergleichs mit einem dp ϕ -Standard darstellen könnte. Da keine Linienbreite angegeben wurde, spiegelt der Fehler also wahrscheinlich die Unbestimmtheit der Linienposition wider, die sich aus der Linienbreite ergibt. Daraus läßt sich auf eine Linienbreite von ca. 0,7 mT schließen, wieder in Einklang mit den hier aufgeführten Messungen.

Ungewöhnlich ist das Fehlen des Signals in den ESR-Pulverspektren zwischen 180 K und ca. 380 K. In den Einkristalluntersuchungen wird hiervon nichts berichtet, auch nicht von einer Abschwächung des Fe^{3+} -Signals. Grundsätzlich sollte aber Fe^{3+} in der tetragonalen Phase auch in polykristallinen Proben leicht nachzuweisen sein, wie Messungen an Fe^{3+} in vergleichbaren Gitterlagen in anderen Kristallen zeigt. Die Simulation nach den Literaturwerten ergibt für Raumtemperatur eine nicht ganz symmetrische Linie bei $g = 5.9$. Ein Valenzwechsel ist für Eisen also wahrscheinlich.

Das intensivste ESR-Signal der Messungen an Cr-dotiertem BaTiO_3 stimmt gut mit den berechneten Pulverspektren überein, die auf Literaturwerten zu Cr^{3+} in BaTiO_3 -Einkristallen beruhen. Darüber hinaus läßt sich die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin des zu 9,5% auftretenden Isotops ^{53}Cr nachweisen und das Signal damit eindeutig Chrom zuordnen. Aus der Feinstruktur des Signals resultiert $S > 1/2$ und als Valenzen kommen nur 1+ und 3+ in Frage. Der g -Faktor und die gute Übereinstimmung mit den Einkristalldaten sprechen eindeutig für Cr^{3+} . Wie Mangan besetzt das Chrom überwiegend reguläre Ti-Plätze. Die Wechselwirkung mit Defekten kann nicht beobachtet werden. Das Signal ist in seiner Gesamtintensität von den Phasenübergängen nicht berührt. Ein Valenzwechsel findet also nicht statt. Der Widerstandseffekt des Chroms kann also nicht mit dessen Valenz korreliert werden. Wahrscheinlich ist dies der Grund, warum die Widerstandsänderung hier um zwei Größenordnungen kleiner ausfällt, als es bei der Fe- bzw. Mn-Dotierung der Fall ist. Daß die Cr-Dotierung zu einem verstärkten PTCR-Effekt führt, könnte an der Anreicherung der Akzeptoren in den Randschichten und den somit kleineren Körner liegen.

Die Gd-Dotierung führt zu einem intensiven ESR-Signal, das die Symmetrie der BaTiO_3 -Phasen widerspiegelt. Das Gadolinium liegt dabei in allen Phasen dreiwertig

vor.

Interessant an der Mößbauer-Untersuchung von BaTiO_3 ist vor allem die Diskrepanz zu den ESR-Untersuchungen bezüglich der Sensitivität gegenüber den Phasenumwandlungen. Obwohl das Sondenion $^{119}\text{Sn}^{4+}$ homovalent zu Titan vorliegt wird der displazive Übergang anders als bei Mn^{4+} in ESR-Untersuchungen nicht beobachtet. Auch die ESR-Sonden (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+}), die keiner displaziven Bewegung folgen, reflektieren in jedem Fall die Strukturänderung des Sauerstoffteilgitters.

Die mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie abgebildeten Domänenstrukturen zeigen keine Vorzugsrichtung der Polarisierung gegenüber den Korngrenzen. Damit scheint die Jonker-Argumentation in Frage gestellt, die von einer Kompensation der Oberflächenladung durch eine geeignete Polarisierung ausgeht. Man kann aber davon ausgehen, daß zumindest einige Domänen eines Korns gerade diese Eigenschaft aufweisen, so daß das Modell durchaus Bestand haben könnte, wenn auch auf einige Strompfade reduziert. Wie es aussieht wird die Anordnung der Domänen viel weniger von der Minimierung der elektrostatischen Energie der Oberflächenladungen, denn von den elastischen Energien bestimmt. Durch den Phasenübergang vom kubischen Zustand, der als relativ spannungsfrei angenommen werden kann, zum tetragonalen Zustand mit ungleichen Kantenlängen der Elementarzelle entstehen sehr große Spannungen.

Die Schwierigkeiten, die Domänenstruktur von stromdurchflossenen Proben abzubilden, liegen im Fall des in-situ Polierens evtl. an den zum Teil hohen Temperaturen der Proben während der Präparation. Durch den niedrigen Widerstand fließt am Anfang meist ein hoher Strom, bis die Probe eine Temperatur erreicht, bei der der hohe Widerstand den Strom verringert. Die entsprechenden Temperaturen liegen oberhalb von T_C , so daß während des Ätzens gar keine Domänen ausgebildet sind.

Der geringe Tunnelstrom bei den Rastertunneluntersuchungen zeigt, daß die polierten Oberflächen eine sehr geringe Leitfähigkeit haben. Daraus Rückschlüsse auf die Volumenleitfähigkeit zu ziehen ist jedoch offensichtlich nicht möglich, da die untersuchten Keramiken (kommerzielle Widerstände) über die vom Hersteller aufgebrachten Kontakte eine gute Leitfähigkeit aufwiesen.

3.5 Schlußfolgerungen

Die ESR-Messungen an Mn-dotierten Keramiken, bei denen die Mn-Konzentration im zweistelligen ppm-Bereich lag, zeigten keine meßbaren Linienverbreiterungen und wiesen lebensdauerdeterminierte Linienformen auf. Daraus resultiert die Schlußfolgerung, daß zumindest der Großteil der Mn-Ionen isoliert in der BaTiO_3 -Matrix vorliegt. Dies ist aber kein Widerspruch zu der Vermutung, daß in einem räumlich eng begrenzten Gebiet an der Korngrenze Mangan in einer gegenüber dem Volumen deutlich erhöhten Konzentration vorliegt. Die Erfahrung, daß schon sehr geringe Konzentrationen an Akzeptoren, namentlich Eisen, ein deutlich verringertes Kristallwachstum bewirken, deuten in diese Richtung.

Für die Akzeptoren Eisen und Mangan läßt sich für oxidierte Keramiken mit PTCR-Zusammensetzung ein Valenzwechsel beim Phasenübergang paraelektrisch \leftrightarrow ferroelektrisch mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen. Dieser Prozeß sollte unmittelbar mit der Vergrößerung des PTCR-Effektes zusammenhängen, wie der Vergleich mit Chrom, das eine stabile Valenz aufweist, nahelegt.

Es ist durchaus denkbar, daß der PTCR-Effekt auch in nominell nur n-dotierten Proben mit Akzeptoren zusammenhängt, die als Hintergrunddotierung nicht auszuscheiden sind.

Auf der Donatorenposition läßt sich zumindest für die exemplarische Dotierung Gd^{3+} eine stabile Valenz beobachten.

Die in-situ ESR-Untersuchungen bei 800 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken bestätigen für kleine Sauerstoffaktivitäten die von Yoo und Mitarbeitern vorgeschlagenen Gleichgewichtskonstanten. Die Abweichungen zu höheren Aktivitäten lassen vermuten, daß hier eine zweite Phase vorliegt, die den Großteil des Mangans enthält.

Zinn ist keine geeignete Sonde, die mikroskopischen Ursprünge des Widerstandsprunges der BaTiO_3 -Keramiken mittels Mößbauerspektroskopie zu erhellen. Dies liegt in erster Linie daran, daß auf der Zinn-Position augenscheinlich keine größeren Veränderungen in der unmittelbaren Koordination des Fremdions beim Phasenwechsel zu verzeichnen sind und die Mößbauerspektroskopie als lokale Sondenmethode die weiter entfernten Änderungen nicht detektieren kann.

Kapitel 4

CeO₂

Cer ist das einzige Element der Lanthanoiden, das als vierwertiges Oxid, CeO₂, bei Normalbedingungen stabil ist. Das dreiwertige Oxid Ce₂O₃ ist an Luft lediglich metastabil und geht bei leichtem Erwärmen rasch in CeO₂ über [39]. Cerdioxid baut schon bei niedrigen Temperaturen leicht Sauerstoff aus und bleibt auch bis zu größeren Abweichungen von der exakten Stöchiometrie stabil. Dies verdeutlicht das Phasendiagramm von CeO_{2-x} in Abbildung 4.1, das Ricken *et al.* [40] durch Messungen der Wärmekapazität bestimmt haben. Technische Verwendung findet CeO₂ vor allem in Katalysatoren. Dabei dient das Material zum einen als Trägermaterial für Edelmetall-Dispersionen, die katalytisch die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen in der Gasphase fördern [41]. Weiter ist hier von Bedeutung, daß CeO₂ sehr schnelle und tiefe Oxidations/Reduktionszyklen durchlaufen kann. Dadurch kann das Material Oxidationen fördern, indem in das Kristallgitter eingebauter Sauerstoff abgegeben wird und mit Molekülen der Gasphase reagiert, bzw. Sauerstoff der Gasphase entzogen und gespeichert wird. Dies wird in 3-Wege Katalysatoren ausgenutzt, um unter kurzfristig sauerstoffarmen Bedingungen (fette Kraftstoffgemische z.B. beim Beschleunigen) CO zu oxidieren oder die Bildung von Stickoxiden NO_x in sauerstoffreichen Bedingungen zu unterdrücken [42, 43].

Großes Potential besitzt CeO₂ als Basismaterial für Elektrolyte in oxidischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen (z.B. Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂) [44, 45]. Als Vorzüge des Materials werden eine hohe Ionen- und geringe Elektronenleitfähigkeit als auch ein vielen Elektroden nahekommender Temperaturausdehnungskoeffizient genannt. Bislang nachteilig ist die starke Gitterausdehnung unter reduzierenden Bedingungen. Dadurch wird der Elektrolyt in starken Gradienten des Sauerstoffpotentials großen

mechanischen Spannungen unterworfen.

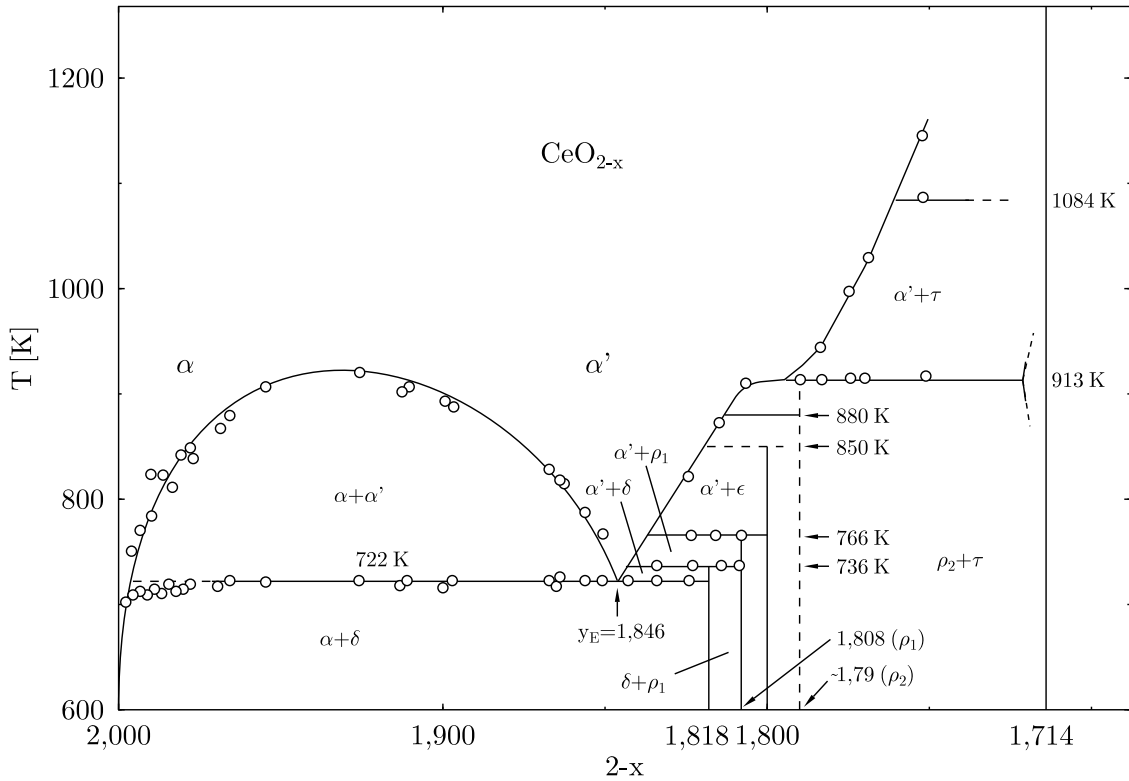
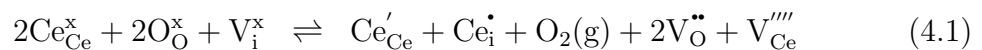


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von CeO_y nach Ricken *et al.* [40].

4.1 Kristallstruktur und -stöchiometrie

CeO_2 kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten CaF_2 -Struktur, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$ (siehe Abbildung 4.2) mit einer Gitterkonstanten von $a = 5,411 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur [46]. Hierbei wird das Zentrum jedes zweiten Sauerstoff-Kubus mit einem Cer-Kation besetzt, so daß Sauerstoff 4-fach und Cer 8-fach koordiniert ist. Bei höheren Stöchiometrieabweichungen werden leichte Abweichungen von der kubischen Symmetrie des stöchiometrischen Materials festgestellt, die im Phasendiagramm zur Bildung der α' - und δ -Phasen führen.

Ursprünglich wurden als Majoritätsdefekte des sauerstoffdefizitären Cerdioxids einfach und zweifach geladene Kationen auf Zwischengitterplätzen nach folgenden Bildungsgleichungen angenommen [47]:



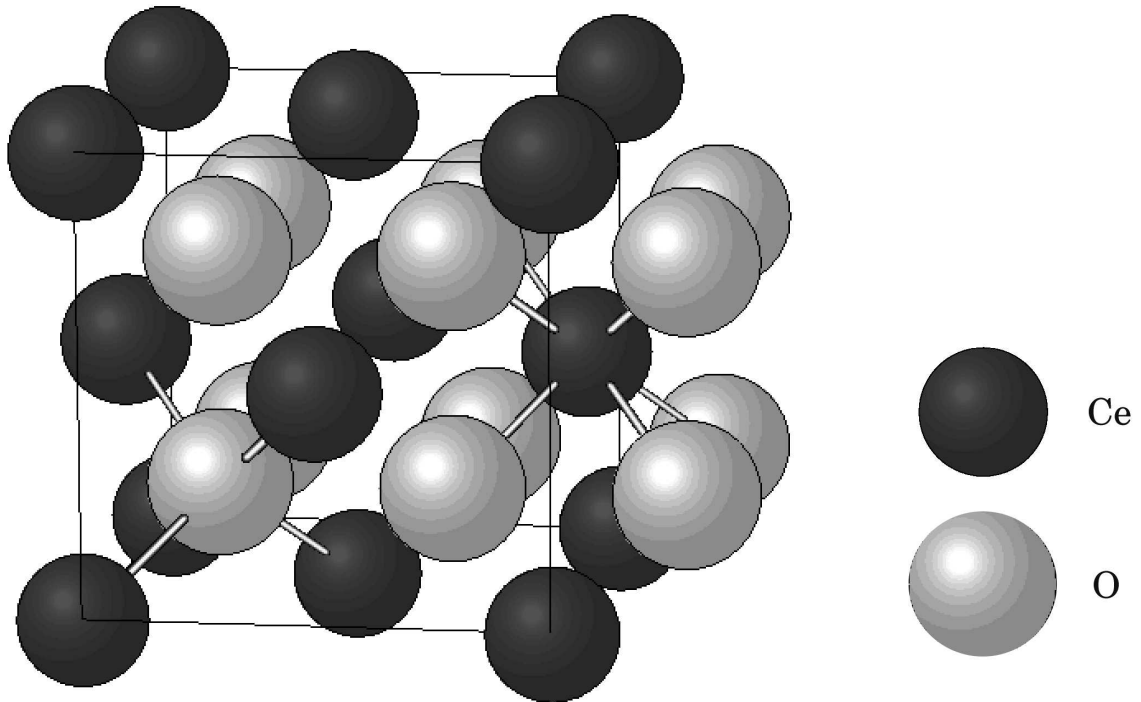
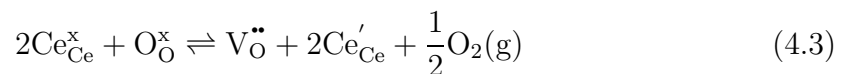


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von CeO_2 . Die Anionen sind 4-fach und die Kationen 8-fach koordiniert, wie exemplarisch durch Verbindungen zu den nächsten Nachbarn visualisiert. Damit soll kein kovalenter Charakter der Bindungen impliziert werden.



Neuere Untersuchungen (u.a. Leitfähigkeit) gehen allerdings von vollständig ionisierten Sauerstoffleerstellen aus. Die beim Sauerstoffausbau frei gewordenen Elektronen sind schwach an die Kationen (Ce^{3+} , Polaronen) gebunden [48].



4.2 Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an CeO_2

Die beim Sauerstoffausbau entstehenden paramagnetischen Zentren ermöglichen prinzipiell den Einsatz der ESR-Spektroskopie zur Untersuchung der Defektchemie des Materials. In der Tat dokumentieren die meisten Veröffentlichungen von ESR-Untersuchungen an CeO_2 (z.B. [49, 50]) ein axiales ESR-Signal mit $g_{\perp} = 1.964$ und

Substanz	Gitterkonstante $a/\text{\AA}$	T/K	g_{\perp}	g_{\parallel}	Quelle
CaF_2	5,451	20	$1,396 \pm 0,002$	$3,038 \pm 0,003$	[52]
SrF_2	5,784	4,2	$1,472 \pm 0,002$	$2,854 \pm 0,003$	[53]
BaF_2	6,187	4,2	$1,555 \pm 0,002$	$2,601 \pm 0,003$	[53]

Tabelle 4.1: Literaturwerte für g -Faktoren von Ce^{3+} in Kristallen mit Fluoritstruktur

$g_{\parallel} = 1.943$. Der Notation von Abi-Aad *et al.* [50] folgend, wird dieses Signal im Folgenden als Signal A bezeichnet.

Signal A wird in vielen Fällen Ce^{3+} zugeordnet. In Widerspruch hierzu steht die Erfahrung, daß das ESR-Signal von Ce^{3+} im allgemeinen nur bei Temperaturen unterhalb von 20 K beobachtet werden kann [51], während die Meßtemperaturen bei den zitierten Experimenten an CeO_2 zwischen 77 und 300 K lagen. Zum anderen würde man (für die meistens nahezu temperaturunabhängigen) g -Faktoren Werte erwarten, die nahe an denen für Ce^{3+} in isomorphen Strukturen liegen. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse einiger ESR-Untersuchungen von Ce^{3+} in verschiedenen Wirtskristallen mit Fluoritstruktur.

Die vorliegenden Diskrepanzen des experimentellen Signals zu den erwarteten g -Werten bzw. zum Temperaturverhalten von Ce^{3+} sind, ebenso wie die zum Teil widersprüchlichen Zuordnungen in der Literatur, nicht zufriedenstellend. Eine Erklärung wäre, daß eine andere paramagnetische Spezies als Ce^{3+} für Signal A verantwortlich ist. Durch die große Sensitivität der Methode kommen hierfür auch Fremdkationen in Frage, die als Verunreinigungen selbst in hochreinem Material vorliegen. Deshalb wurde für zahlreiche Verunreinigungen, die als potentielle ESR-Sonden bekannt sind, geprüft, ob Signal A in direkter Verbindung zu einer Verunreinigung steht. Hierzu werden im folgenden Untersuchungsergebnisse präsentiert, wie auch zum Einfluß der Stöchiometrie auf die ESR-Spektren, um die Annahme bestimmter Valenzzustände von Fremddionen zu bestätigen oder zu widerlegen. Erwähnt werden sollten in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen von Prohaska *et al.* [54, 55], die von einer ähnlichen Fragestellung motiviert wurden. Allerdings lag das Hauptaugenmerk dieser Autoren auf selbstgezogenen Einkristallen mit insgesamt höheren Konzentrationen an Fremddionen.

4.3 Experimente

Als Ausgangsmaterial wurde CeO_2 dreier kommerzieller Hersteller wie erhalten untersucht:

Charge Nr. 1 mit einer nominellen Reinheit von 99,999% von Aldrich[®],

Charge Nr. 2 mit 99,9% Reinheit von Pierce Inorganics B.V. und

Charge Nr. 3 mit 99,99% Reinheit von Alfa Aesar[®].

Im unbehandelten Material zeigte nur die letzte Charge kein ESR-Signal und wurde daher als Matrixmaterial mit einer Reihe geeigneter Metall-Kationen dotiert.

Erfahrungsgemäß auch bei höheren Temperaturen geeignete Kandidaten für ESR-Sonden sind insbesondere Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} und Gd^{3+} .

4.3.1 Probenpräparation

Die Dotierung erfolgte durch Mixen der entsprechenden Metallpulver mit CeO_2 - Pulver in der Kugelmühle und anschließendem Tempern an Luft bei 1000 °C. Von einer mit 500 ppm Cr dotierten Probe (Chrom gilt von den betrachteten Kationen als am geringsten löslich in CeO_2) wurde bei Raumtemperatur ein Pulverdiffraktogramm erstellt (Abbildung 4.3). Dieses enthielt nur Reflexe der Fluoritstruktur mit einer Gitterkonstanten, die reinem CeO_2 entspricht. Das Signal bei $2\Theta \approx 40^\circ$ ist dem Probenhalter zuzuordnen.

4.3.2 ESR-Untersuchungen an Gd in CeO_2

Wie erhalten zeigte Charge Nr. 1 ein intensives ESR-Spektrum mit auch bei Raumtemperatur geringen Linienbreiten. Dieses Spektrum änderte sich nicht signifikant durch Tempern bis 800 °C in Gas-Mischungen wie CO/CO_2 , N_2 , und Ar/H_2 . Nur nach stärkstem Reduzieren zeigte die absorptionsartige Linie bei $g = 2,002$ eine Veränderung in Form eines schmalen Einschnittes. Dies läßt auf die Überlagerung des ersten Signals mit einer zusätzlichen Linie mit geringer Linienbreite an dieser Stelle schließen.

Die Stabilität dieses Signals gegen die thermische Behandlung deutet weniger auf einen intrinsischen als auf einen extrinsischen Defekt mit einer sehr stabilen Oxidationsstufe. Ein möglicher Kandidat für eine ESR-sensitive Verunreinigung mit solchen Eigenschaften ist Gd^{3+} . Dieses Ion besitzt eine halb gefüllte f-Schale und

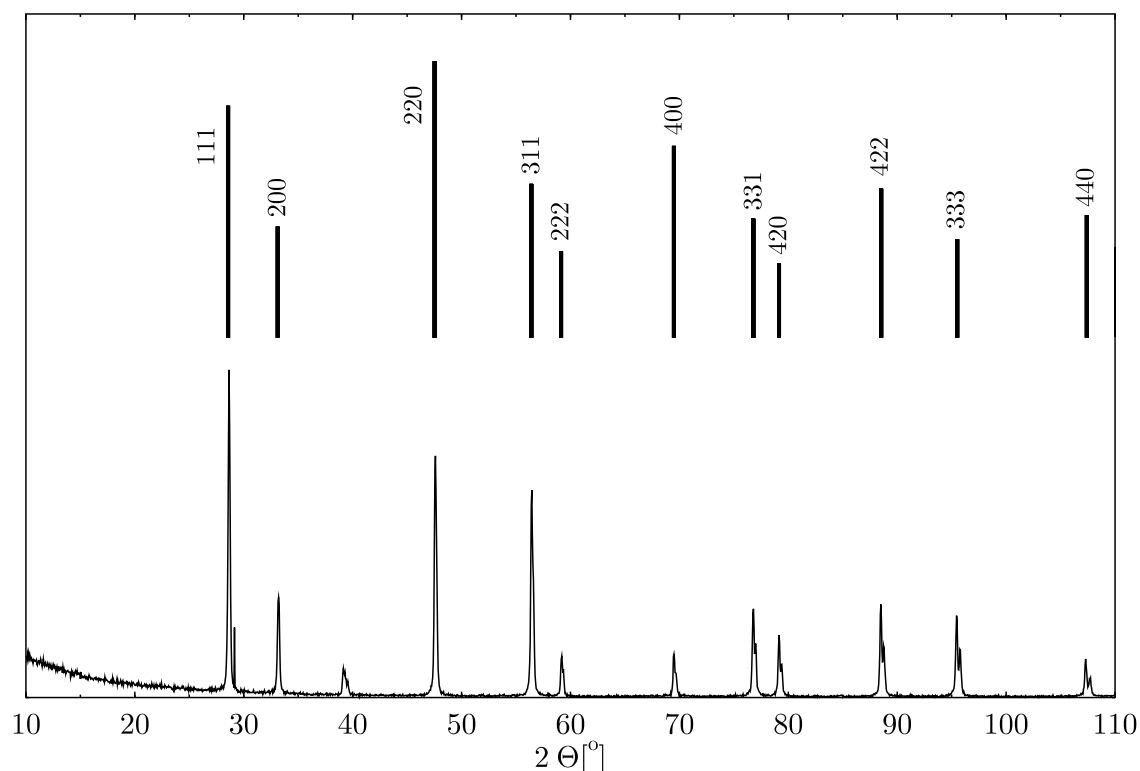


Abbildung 4.3: Pulverdiffraktogramm von mit 500 ppm Cr dotiertem CeO_2 . Die Linien im oberen Teil des Spektrums zeigen die berechnete Lage der Reflexe. Die Reflexaufspaltung ist auf die nichtfiltrierte K_β -Strahlung zurückzuführen.

somit eine besonders stabile Elektronenkonfiguration.

Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich des experimentellen mit einem gerechneten ESR-Spektrum. Die Rechnung wurde anhand von Parametern für den Spinhamiltonoperator durchgeführt, die Abraham *et al.* [56] aus Einkristall-Untersuchungen an CeO_2 bestimmt haben. Das gerechnete Pulverspektrum für Gd^{3+} in CeO_2 weist in den meisten Details eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum auf.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse und der vorgenommenen Zuweisung des Signals zu Gd^{3+} wurde eine Kontroll-Dotierung von Charge Nr. 3 mit 200 ppm Gadolinium durchgeführt. Diese zeigte das gleiche Signal wie Charge Nr. 1 allerdings mit deutlich geringerer Intensität.

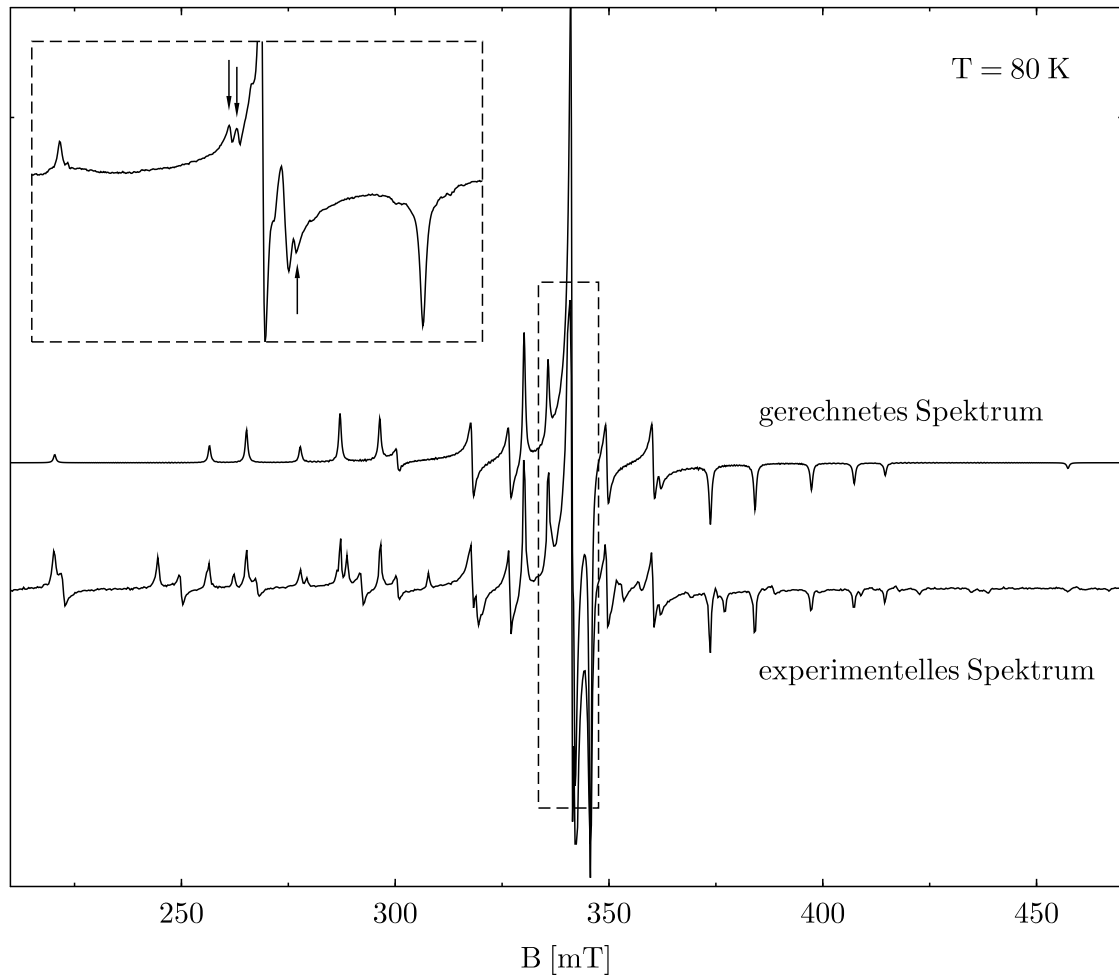


Abbildung 4.4: Experimentelles und gerechnetes ESR-Spektrum von Gd^{3+} in CeO_2 . Der Ausschnitt stellt das Zentrum des Spektrums vergrößert dar. Die Pfeile markieren die aufgelöste Hyperfeinstruktur der Isotope ^{155}Gd und ^{157}Gd .

4.3.3 ESR-Untersuchungen an Mn in CeO_2

Das ESR-Spektrum von Charge Nr. 2 weist bei Raumtemperatur eine große Anzahl von Linien auf. Die intensivsten Linien gehören zu dem bekannten Sextett der $| -1/2, M_I \rangle \leftrightarrow | +1/2, M_I \rangle$ Übergänge des ^{55}Mn -Isotops. Dieses Sextett kann mit einem Spinhamiltonoperator

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + A\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (4.4)$$

mit $S_{\text{eff}} = 1/2$ und $I = 5/2$ beschrieben werden. Da keine Feinstruktur beobachtet wird, kann der tatsächliche Wert von S und damit die Valenz nicht sofort festgestellt werden. Die Parameter $g_{\text{iso}} = 2,000(1)$ und $A_{\text{iso}} = 9,334(2)$ mT, die aus einer Messung bei 93 K gewonnen wurden, stellen sowohl für Mn^{2+} als auch für Mn^{4+} mögliche Werte in einem Ionenkristall dar. Dieses Signal soll im folgenden mit Mn-I bezeichnet werden. Das Spektrum enthält zahlreiche zusätzliche Linien. Zum einen befinden sich diese Linien den Linien des Hauptsextetts benachbart, zum anderen werden Linien an Positionen beobachtet, an denen die verbotenen Übergänge mit $\Delta M_I = \pm 1$ auftreten sollten. Nach Erhitzen zeigten sich deutliche Veränderungen im Spektrum. Tempern bei 1073 K an Luft führte zu einem fast vollständigen Intensitätsverlust aller Mangansignale. Nach Reduktion in einer Ar/ H_2 -Mischung war neben jeder Linie des Mn-I-Signals zu etwas kleineren Feldern hin eine zusätzliche Linie entstanden. Dieses Signal soll mit Mn-II bezeichnet werden. Bei 120 K kann Signal II durch die Addition eines Terms für eine Nullfeldaufspaltung zu (4.4)

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + A\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (4.5)$$

beschrieben werden. Bei Annahme einer axialen Symmetrie ($D_{xx} = D_{yy} = -\frac{1}{2}D_{zz}$) lassen sich genügend Linien des experimentellen Spektrums bestimmten Übergängen bei bestimmten Orientierungen zuordnen, und man erhält durch numerisches Anpassen $g_{\text{iso}} = 2,000(1)$, $A_{\text{iso}} = 9,07(2)$ mT und $|D| = 24,75(5)$ mT. In diesem Spektrum existiert eine Feinstruktur (vergleiche Abbildung 4.5), die bei niedrigen Feldern einige $| -5/2, M_I \rangle \leftrightarrow | -3/2, M_I \rangle$ Übergänge zeigt. Hieraus resultiert ein Wert von $S = 5/2$. Daraus folgt, daß Mn^{2+} mit einer $3d^5$ Elektronenkonfiguration für das Signal verantwortlich ist. Die Werte der Parameter des isotropen Mn-I Spektrums sind bei dieser Temperatur $g_{\text{iso}} = 2,0005(4)$ und $A_{\text{iso}} = 9,32(2)$ mT. Dieses Signal wird demnach auch Mn^{2+} zugeordnet. Unter Verwendung dieser Parameter berechnete Pulverspektren reproduzieren die meisten Details des Experiments. Messungen

bei verschiedenen Temperaturen zeigen einen mit sinkender Temperatur anwachsenden Wert von $|D|$, wie aufgrund der mit abnehmender Gitterkonstante steigenden Kristallfeldstärke erwartet wird.

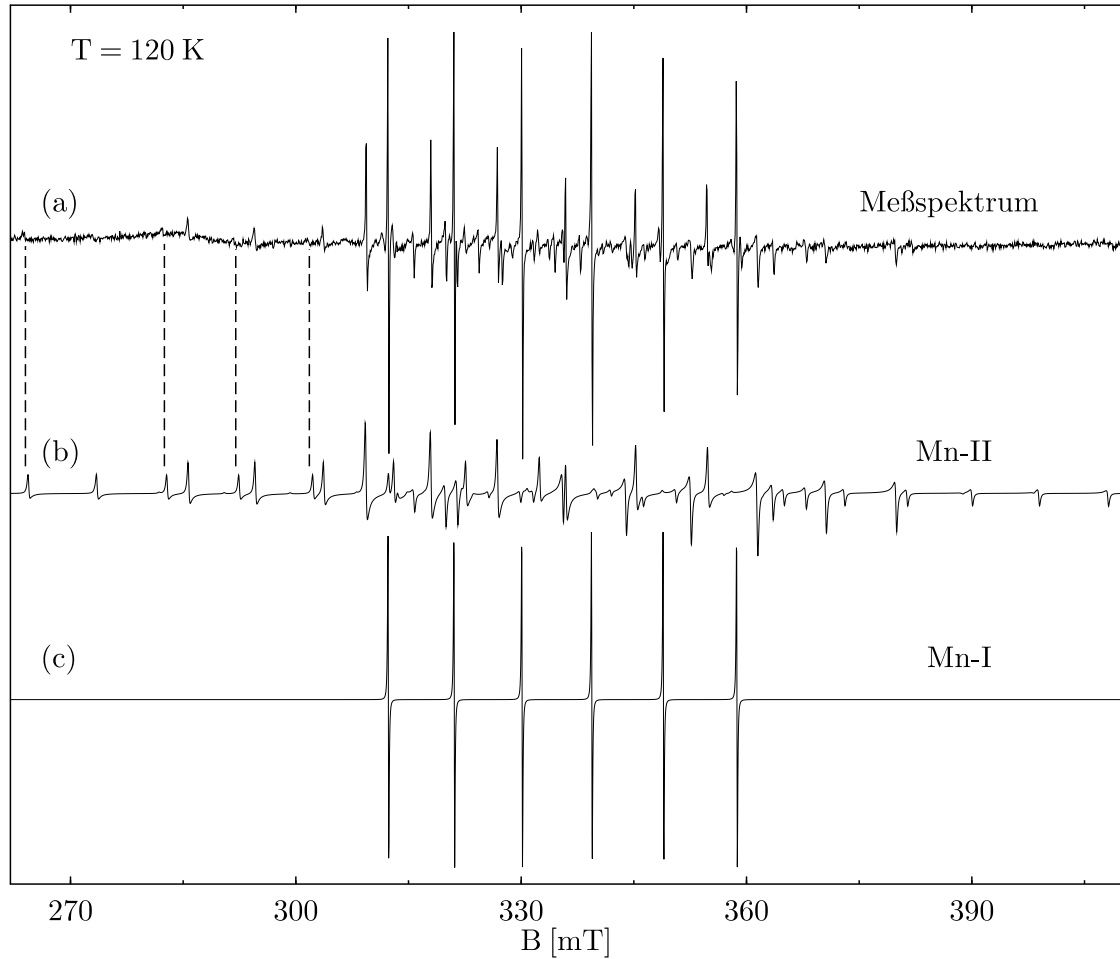


Abbildung 4.5: (a) Experimentelles Spektrum, (b) berechnetes Pulverspektrum des axialen Mn^{2+} -Zentrums und (c) berechnetes Pulverspektrum des isotropen (kubischen) Mn^{2+} -Zentrums in CeO_2 . Die gestrichelten Linien markieren einige $| -5/2, M_I \rangle \leftrightarrow | -3/2, M_I \rangle$ Übergänge.

Charge Nr. 3 zeigte in lieferfrischem Zustand kein ESR-Signal, aber nach Tempern an Luft konnte ein schwaches Mn-I Spektrum detektiert werden. Dies bestätigt die chemische Analyse des Herstellers, die den Mangangehalt mit 3 ppm angibt. Reduzierte Proben dieser Charge zeigten (unabhängig von der Präsenz anderer durch Dotierung vorhandener Fremdionen) ebenfalls das Mn-II Spektrum.

4.3.4 ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem CeO_2

Die Dotierung von Charge Nr. 3 mit 500 ppm Chrom führt zur Ausbildung eines intensiven, verbreiterten Signals mit einem mittleren g -Faktor von $g = 1,95$. Bei weiterer Verdünnung dieser Probe mit nominell reinem CeO_2 wurden Konzentrationen von 250, 100 und 50 ppm Chrom hergestellt. Die Linienbreite des ESR-Signals nimmt dabei mit abnehmender Cr-Konzentration ab (siehe Abbildung 4.6). Die Probe mit der kleinsten Konzentration liefert ein Signal, das mit einem effektiven Spin von $S = 1/2$ und $g_{\perp} = 1.964$ und $g_{\parallel} = 1.943$ beschrieben werden kann. Die Linienbreite beträgt dabei ca. 0,5 mT. Hiernach wird dieses Signal als Signal A identifiziert (Signal A in [57]: $g_{\perp} = 1.967$ und $g_{\parallel} = 1.947$). Eine zweimalige Integration von Signal A liefert die relative Spindichte. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, besteht zwischen der Spindichte und der Cr-Konzentration in guter Näherung ein linearer Zusammenhang.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Chromdotierung wurde eine alternative naßchemische Präparation durchgeführt, die aber dieselbe Cr-Konzentrationsabhängigkeit von Signal A erbrachte. Die naßchemische Dotierung verspricht eine bessere Durchmischung der Materialien und verkürzt somit die Diffusionswege der Ionen. Diese Synthesemethode wird in Abschnitt 5.3 genauer besprochen.

Die Probe mit einer Chrom-Konzentration von 250 ppm wurde in-situ unter verschiedenen Atmosphären untersucht. Bei Temperaturen zwischen 300 K und 800 K erreichte Signal A seine größte Intensität bei einem Sauerstoffpartialdruck von $\log(\text{pO}_2/\text{atm}) \approx -4$. Höhere Sauerstoffpartialdrücke führten zu einem Intensitätsverlust (siehe Abbildung 4.8), während das Signal unter Ar/H_2 mit $\log(\text{pO}_2/\text{atm}) \approx -19$ komplett verschwand. Ex-situ reduzierte Proben zeigten eine zusätzliche Linie mit $g = 3,93$.

Neben den eben besprochenen ESR-Spektren, die nach Einstellen eines Gleichgewichtes aufgenommen wurden, wurden auch zeitabhängige Messungen des Maximums von Signal A durchgeführt. Hierbei wurde das äußere Magnetfeld auf das Maximum von Signal A eingestellt und bei konstanter Temperatur sprunghaft der Sauerstoffpartialdruck durch Veränderung der Gasmischungen variiert. Danach betrachtet man die Relaxation des Systems zu einem neuen Gleichgewichtszustand (Abbildung 4.9). Die gezeigten sehr schnellen Reaktionen des ESR-Signals auf die Gasatmosphäre wurden herab bis zu Raumtemperatur beobachtet. Dies deutet darauf, daß das paramagnetische Zentrum, das für Signal A verantwortlich ist, in einem

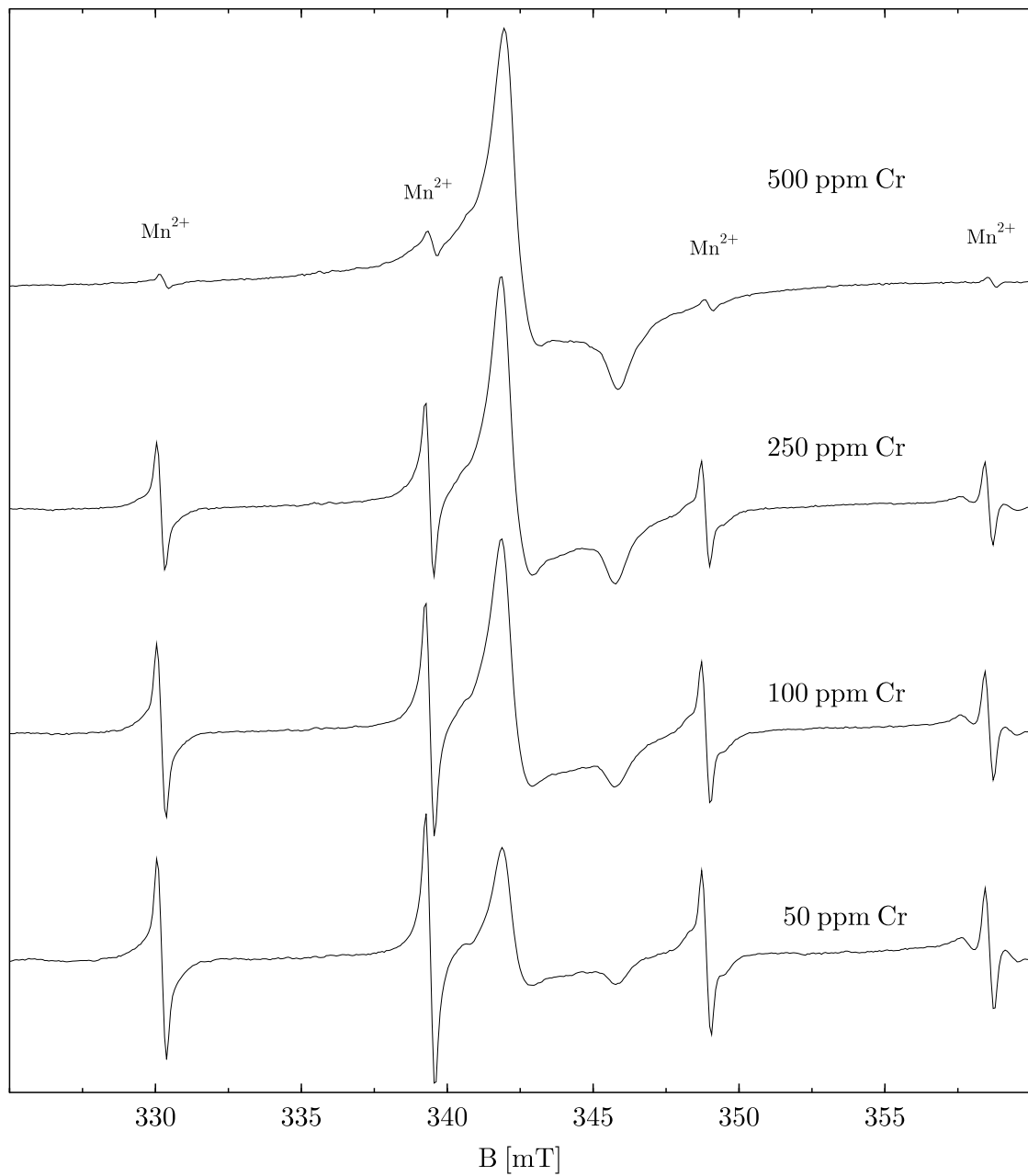


Abbildung 4.6: Raumtemperatur ESR-Spektren von CeO_2 mit unterschiedlichem Chromgehalt. Die vier äquidistanten Linien stammen von einer Mn-Verunreinigung.

oberflächennahen Bereich lokalisiert ist.

4.3.5 Weitere Fremdionen in CeO_2

Mit Titan dotierte Proben von Charge Nr. 3 zeigten weder nach Temperung an Luft noch nach Reduktion in Ar/H_2 bei Temperaturen ≥ 100 K weitere ESR-Signale.

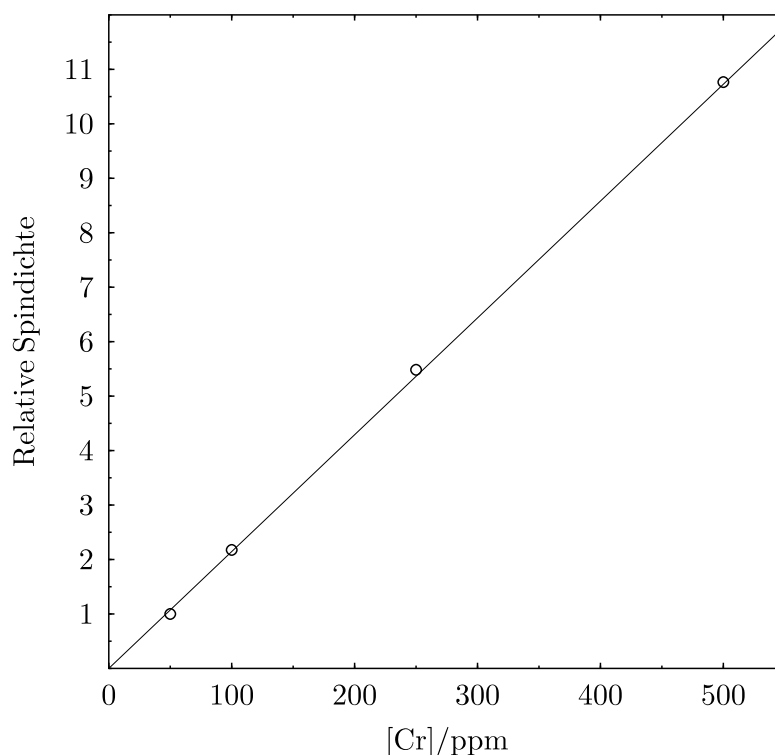


Abbildung 4.7: Aus den ESR-Messungen bei Raumtemperatur gewonnene Spindichte aufgetragen gegen die nominelle Cr-Konzentration.

Fe-dotierte Proben zeigten im allgemeinen ebenfalls keine Signale. Nach Reduzieren zeigten einige Fe-dotierte Proben ein Signal mit $g = 4,3$. Dieser Wert würde auf ein d^5 -Ion also Fe^{3+} auf einem Platz niedriger Symmetrie deuten. Dieses Ergebnis konnte jedoch nicht für alle reduzierten Proben bestätigt werden.

4.3.6 Alternative Präparation

Oxide, deren ladungskompensierende Defekte in erster Linie auf das Anionenteilgitter beschränkt bleiben, zeigen gewöhnlich eine äußerst geringe Kationenbeweglichkeit. Von daher bestehen Zweifel, ob das hier zunächst gewählte Präparationsverfahren geeignet ist, homogene Dotierungen herzustellen. Das Verfahren war allerdings bereits weitgehend in der Hinsicht optimiert, daß die Strecken, die die Kationen im Interdiffusionsprozeß zurückzulegen hatten, sehr gering waren. In der Kugelmühle war eine sehr gute Durchmischung der Pulver gewährleistet. Die einzelnen Pulverkörner waren sehr klein ($< 1\mu\text{m}$, aus lichtmikroskopischen Betrachtungen geschätzt). Trotzdem wurde noch eine Konzentrations-Reihe chromdotierter Proben

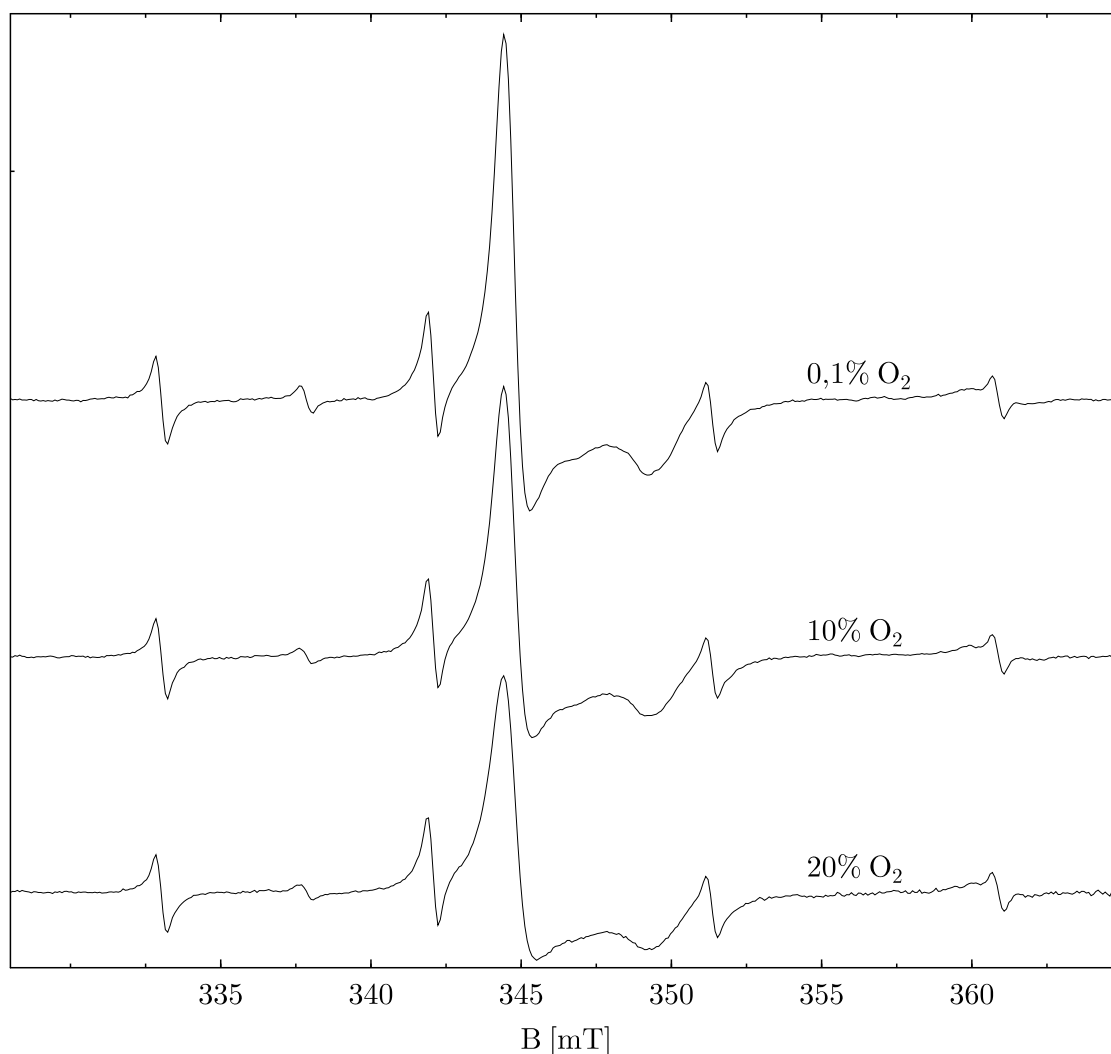


Abbildung 4.8: ESR-Spektren bei 500 K von mit 200 ppm Cr dotiertem CeO_2 in verschiedenen N_2/O_2 Mischungen. In diesem Bereich der Sauerstoffaktivität nimmt die Intensität von Signal A mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zu.

naßchemisch hergestellt, um die erzielten Ergebnisse abzusichern. Bei dieser Methode werden zuerst die in wäßriger Lösung befindlichen Kationen (Ausgangssubstanzen: Ammoniumcer(IV)-nitrat und Chrom(III)-nitrat) im gewünschten Verhältnis gemischt. Man geht davon aus, daß das Kationenverhältnis auch nach Ausfällen erhalten bleibt. Anschließend wird die Probe bei 1000 °C an Luft oxidiert. Die so präparierten Proben zeigten bezüglich der ESR-Spektroskopie identische Ergebnisse wie die durch Mischung der Oxide mit anschließendem Tempern präparierten.

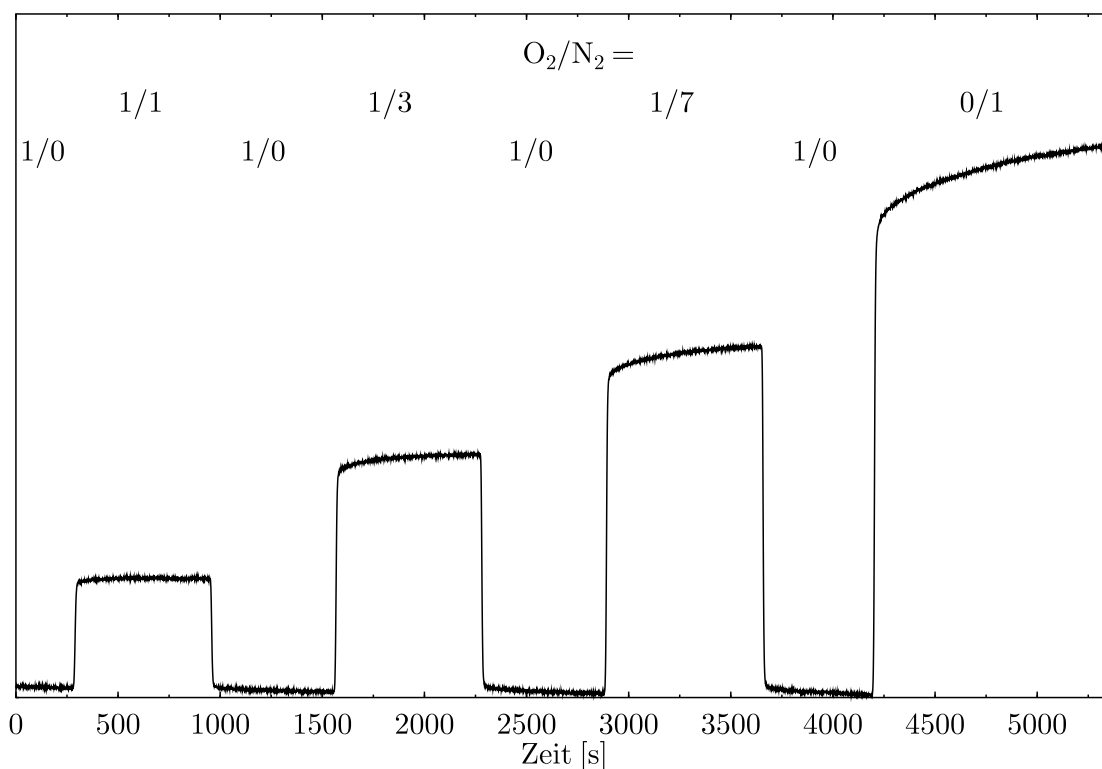


Abbildung 4.9: Antwort der Intensität des ESR-Signals von mit 250 ppm Cr dotiertem CeO_2 auf Sauerstoffpartialdruck-Sprünge bei einer Temperatur von 500 K. Von außen angelegt ist dabei ein statisches Magnetfeld von 344,4 mT. Dies entspricht dem zentralen Maximum aus Abbildung 4.8.

4.4 Diskussion

Die sehr gute Übereinstimmung des experimentellen und des berechneten Spektrums von Charge Nr. 1 zeigt zweifelsfrei, daß diese Probe Gadolinium(III) als Verunreinigung enthält. Dies wird durch die Ergebnisse bestätigt, die an der Gd-dotierten Probe von Charge Nr. 3 gewonnen wurden. Gd^{3+} besetzt im Fluoritgitter substitutiv einen regulären Cer-Platz. Hierfür spricht auch die gute Übereinstimmung der effektiven Ionenradien nach Shannon und Prewitt zwischen Gd^{3+} ($r = 1,193 \text{ \AA}$) und Ce^{4+} ($r = 1,11 \text{ \AA}$). Die Linien des experimentellen Spektrums, die durch die Berechnung nicht wiedergegeben werden, könnten von Gd^{3+} auf Gitterplätzen mit geringerer Symmetrie stammen. Wahrscheinlich sind dies Plätze, die einer Sauerstoffleerstelle benachbart sind.

Der zentrale Bereich des Spektrums erinnert sehr stark an ein Spektrum, das von Oliva *et al.* [58] veröffentlicht wurde. Daher liegt die Annahme nahe, daß auch die

von diesen Autoren betrachtete Probe Gadolinium enthält, wenn auch in geringerer Konzentration, so daß die äußeren Teile des Spektrums unterhalb der experimentellen Auflösung lagen. In dem Artikel werden Teile des Gd^{3+} -Spektrums Signalen von Stickstoff, Cer und freien Elektronen zugeordnet. Aufgrund dieser Diskrepanzen sollen die relevanten Details des Pulverspektrums hier nochmal diskutiert werden. Obwohl der g -Faktor von Gd^{3+} auf Plätzen mit kubischer Symmetrie isotrop ist, verursachen Terme 4. und 6. Ordnung des kubischen Kristallfelds eine Winkelabhängigkeit des $| - 1/2 \rangle \leftrightarrow | + 1/2 \rangle$ Übergangs. Daraus erklärt sich der eher zu einem Spin in axialer Symmetrie passende Charakter des Spektrums. Das Zentrum des Gd^{3+} -Spektrums kann von Signal A am einfachsten durch Betrachtung der leicht unterschiedlichen (effektiven) g -Faktoren ($g_{\perp} = 1.976$ und $g_{\parallel} = 1.949$ zu $g_{\perp} = 1.964$ und $g_{\parallel} = 1.943$) und seine geringere Linienbreite unterschieden werden. In dem hier präsentierten Fall ist das Spektrum sogar so gut aufgelöst, daß die Hyperfeinstruktur der $^{155,157}\text{Gd}$ -Isotope zu erkennen ist, woraus sich eine weitere Bestätigung der Zuordnung ergibt. Die kleine Veränderung nach starkem Reduzieren bei $g = 2,002$ könnte von freien Elektronen im Leitungsband stammen. Hierzu paßt, daß reduziertes CeO_2 als n-Leiter bekannt ist (z.B. [59]).

Die Mangan-Spektren zeigen zwei verschiedene Spezies von Manganionen. Der Vergleich des Mn-I Spektrums ($g = 2,000$ und $A = 9,334$ mT bei 93 K) mit den Werten der Einkristall-Untersuchungen von Prohaska *et al.* [55] an CeO_2 , die von zwei verschiedenen kubischen Mn^{2+} -Zentren berichten (Mn_a^{2+} : $g = 1,9999$ und $A = 9,302$ mT und Mn_b^{2+} : $g = 1,9984$ und $A = 9,304$ mT bei 290 K) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Unterschiede zwischen den beiden Mn-Zentren sind eventuell zu gering, als daß sie im X-Band in Pulvermessungen aufgelöst werden könnten. So wurde an den hier gemessenen Proben nur ein Sextett beobachtet.

Die Zuordnung zu 2-wertigem Mangan wird durch die Abnahme der Signalintensität nach oxidierendem Tempern bestärkt. Wahrscheinlich wechselt die Oxidationsstufe von 2+ zur nicht-ESR-sensitiven 3+. Die Isotropie von g -Faktor und Hyperfeinwechselwirkungsparameter A deutet auf einen Platz mit kubischer Symmetrie. Möglich wäre hiernach sowohl ein substitutiver Einbau auf einem Cer-Platz als auch der Zwischengitterplatz in einem unbesetzten Kubus. Prohaska *et al.* gehen davon aus, daß beide Fälle nebeneinander vorliegen und begründen so die geringfügig verschiedenen Parameter der von ihnen beobachteten kubischen Zentren. Insbesondere ist diese Variante eine Möglichkeit, das Ladungsgleichgewicht beim Einbau von

Mangan ohne weitere Defekte zu erhalten:

$$[\text{Mn}_{\text{Ce}}''] = [\text{Mn}_{\text{i}}''] \quad (4.6)$$

Interessant ist noch der Vergleich mit Mn^{2+} in CaF_2 ($g = 2,0013$ und $A = 10,2$ mT bei 4,2 K) [60]. Der g -Faktor stimmt gut überein, aber der Wert des Hyperfeinaufspaltungs-Parameters A weicht trotz sehr ähnlicher Gitterkonstante ($\Delta a < 1\%$) stark vom Wert in CeO_2 ab. Dies deutet auf einen verstärkten kovalenten Charakter der Bindungen des Mangans im CeO_2 mit einer reduzierten Fermi-Kontaktwechselwirkung.

Im axialen Mn-II Spektrum können einige der $|\pm 5/2, M_I\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2, M_I\rangle$ Übergänge detektiert werden. Diese Übergänge können bei einem d^3 -Ion mit $S=3/2$ nicht auftreten. Hier liegt also ebenfalls eindeutig Mn^{2+} vor. Die Störung der lokalen Symmetrie resultiert vermutlich aus der Bildung eines Assoziats $\text{Mn}_{\text{Ce}}''\text{-V}_{\text{O}}''$. Interstitiell eingebautes Mn^{2+} besitzt keine elektrostatische Attraktion für die Sauerstoffleerstellen.

Ad hoc könnte man in dieser Matrix für Mangan einen Einbau als 4-wertiges Ion vermuten, und es bleibt die Frage zu klären, ob eventuell Mn^{4+} vorliegt, bloß nicht beobachtet wird. Auszuschließen ist wohl, daß Mn^{4+} auf einem kubischen Platz mit ähnlichen Spinhamilton-Parametern vorliegt wie in MgO ($g = 1,994$ und $A = 7,6$ mT bei 290 K [61]). Ein solches Signal sollte auf jeden Fall von den Mn^{2+} -Signalen ($A = 9,3$ mT) getrennt werden können. Ein Einbau auf einem Platz geringerer Symmetrie würde auch nicht zwangsläufig zu einer Verbreiterung des Signals über die Nachweisgrenze hinaus führen. Von daher liegt sehr wahrscheinlich auch in den oxidierten Proben kein Mn^{4+} vor.

Die Dotierung mit Chrom führte zu Signal A. Die Genauigkeit der relativen Spindichten, die durch zweifache Integration der experimentellen Spektren bestimmt wurden, sollte nicht überschätzt werden. Trotzdem kann eine gute lineare Korrelation zwischen Chromgehalt der Proben und der Intensität von Signal A nachgewiesen werden.

Die Tatsache, daß Signal A seine größte Signalstärke bei mittleren Sauerstoffpartialdrücken erreicht, spricht für eine Chromvalenz von 3+ mit der Möglichkeit zur Oxidation und Reduktion. Cr^{3+} ist mit ESR-Spektroskopie in ähnlichen Umgebungen auch bei hohen Temperaturen detektierbar. Dies haben eigene vergleichbare Messungen an den Oxiden BaTiO_3 und MgO gezeigt. Dies kann auch die Beobachtung von Signal A bei Temperaturen von 800 K erklären.

Während Gd^{3+} und Mn^{2+} hauptsächlich Plätze mit kubischer Symmetrie besetzen, weist das ESR-Signal von Chrom eine axiale Symmetrie auf. Eine mögliche Konfiguration mit axialer Symmetrie wäre ein substitutiver Kationenplatz mit benachbarter Sauerstoffleerstelle. Bei diesem Assoziationsprozeß sollten immer noch einige Chromionen in Plätzen mit kubischer Symmetrie verbleiben. Das Signal von Cr^{3+} auf einem solchen Platz sollte selbst in sehr kleinen Konzentrationen wegen der hohen Sensitivität der ESR-Spektroskopie beobachtbar sein, wird aber nicht detektiert. Mit diesem Argument läßt sich auch gegen die Bildung anderer Cr-Komplexe, wie z.B. mit OH^- -Ionen, argumentieren. Aber auch ohne Gitterdefekte in der direkten Koordination wäre für Cr^{3+} die Schaffung einer axialen Umgebung durch den Jahn-Teller-Effekt möglich, wie sie auch für die isostrukturellen CaF_2 und SrF_2 angegeben werden [62].

Es bleibt jedoch ein wichtiger Einspruch gegen Cr^{3+} : Für ein d^3 -Ion auf einem Platz mit axialer Symmetrie sind die g -Werte mit der Nullfeldaufspaltung D verknüpft [2]:

$$g_{\perp} = 2 - 8\frac{\lambda}{\Delta_1}, g_{\parallel} = 2 - 8\frac{\lambda}{\Delta_0} \quad (4.7)$$

$$D = -4\lambda^2 \left(\frac{1}{\Delta_0} - \frac{1}{\Delta_1} \right) \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow D = \frac{1}{2}\lambda(g_{\perp} - g_{\parallel}) \quad (4.9)$$

λ ist dabei der Spin-Bahn-Kopplungsparameter und die Δ sind die Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand (der durch die axiale Symmetrie wiederum aufgespalten ist).

Im Kristallfeld zeigt λ durch Bindungseffekte Verringerungen gegenüber dem Wert für freie Ionen (für Cr^{3+} $\lambda = 91 \text{ cm}^{-1}$). Für Cr^{3+} in MgO liegt der Wert bei $\lambda = 46 \text{ cm}^{-1}$ ([63]). Mit diesem Wert und den g -Werten von $g_{\perp} = 1.964$ und $g_{\parallel} = 1.943$ würde sich eine Nullfeldaufspaltung $D = 0,483 \text{ cm}^{-1}$ ergeben, die wesentlich größer als die Mikrowellenenergie $h\nu$ ist. Daraus würde ein Signal mit einem effektiven Spin von $S_{\text{eff}} = 1/2$ und $g_{\text{eff}} \approx 2g \approx 3.92$ resultieren. Das Signal bei $g \approx 1,95$ kann demnach nicht von Cr^{3+} stammen.

Tatsächlich wird ein Signal mit $g = 3,93$ in stark reduzierten, chromdotierten Proben beobachtet. Da in diesen Proben eine hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen vorliegt, ist es plausibel, dieses Signal Cr^{3+} mit assoziierter Sauerstoffleer-

stelle zuzuordnen. Auch für die Jahn-Teller verzerrte Geometrie für Cr^{3+} in CaF_2 und SrF_2 führt das Kristallfeld zu einer Nullfeldaufspaltung $D > h\nu$.

Die Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Nullfeldaufspaltung und g -Faktor läßt für Signal A ein d^3 -Ion ausschließen und führt zu der Annahme eines d^1 -Ions, in diesem Fall also Cr^{5+} . d^1 -Ionen zeigen häufig relativ große Abweichungen vom g -Faktor freier Elektronen und auch einen Jahn-Teller-Effekt, wie insbesondere durch Untersuchungen von Ti^{3+} bekannt ist. Ein axiales Cr^{5+} -ESR-Signal in einem Metalloxid (SrTiO_3) wird von Lagendijk *et al.* [64] angegeben. Hier werden Werte von $g_{\perp} = 1.920$ und $g_{\parallel} = 1.961$ gemessen. Die überschüssige Ladung der 5-wertigen Kationen muß kompensiert werden. Als Mechanismus sind Leerstellen im Cer-Teilgitter wahrscheinlich, wobei eine Leerstelle den Einbau von vier Cr^{5+} kompensiert. Die Annahme von Cr^{5+} kann das Verschwinden des Signals nach starker Reduktion gut durch die Existenz stabiler niedrigerer Oxidationsstufen (vor allem 3+) erklären. Für die Verkleinerung des Signals zu höchsten Sauerstoffaktivitäten soll an dieser Stelle nur eine Spekulation angeboten werden. Das Signal verschwindet unter reinem Sauerstoff nicht vollständig. Es bleibt ein verzerrtes Signal stabil. Eventuell ist bei hohen Sauerstoffaktivitäten die Löslichkeit von Cr^{5+} in CeO_2 geringer und es bildet sich eine zweite Phase, die den Großteil des Chroms enthält.

Titan wird wahrscheinlich substitutiv auf Cer-Plätzen als 4-wertiges Ion eingebaut. Dafür spricht die Tatsache, daß Titan(IV)oxid an Luft stabil ist. Zum anderen zeigt Titan z.B. in ZrO_2 eine hohe Löslichkeit, so daß auch in CeO_2 der vollständige Einbau der Konzentrationen $[\text{Ti}] < 0,05\%$ wahrscheinlich ist. Da Ti^{3+} zumindest bei Temperaturen $T \leq 120\text{K}$ mit ESR-Spektroskopie nachzuweisen sein sollte (vergleiche Abschnitt 5.4.3), ist anzunehmen, daß Ti^{4+} bis zu stark reduzierenden Bedingungen (Ar/H_2) stabil bleibt.

Eisendotierte Proben lieferten nur in einigen Fällen und nur nach reduzierender Behandlung ein Signal mit $g = 4,3$. Daraus läßt sich auf Fe^{3+} in stark verzerrter Symmetrie schließen (kubisch $\rightarrow g \approx 2/\text{tetragonal} + \text{Nullfeldaufspaltung} > h\nu \rightarrow g \approx 6$). Ein solches Signal konnte auch in einigen Proben, die nicht mit Eisen dotiert waren, beobachtet werden. Hier lag Eisen wahrscheinlich als Verunreinigung vor. Die starke Verzerrung der lokalen Umgebung könnte von einer Sauerstoffleerstelle herrühren. In den Einkristalluntersuchungen von Prohaska *et al.* [54,55] wurde Eisen als Fe^{3+} in kubischen Plätzen zumindest bei Temperaturen von 30-70 K beobachtet. Allerdings war auch dieses Signal gegenüber Tempern instabil und zwar sowohl

gegenüber Oxidation als auch gegenüber Reduktion. So ist anzunehmen, daß Fe^{3+} nur mit assoziierter Sauerstoffleerstelle stabil ist. In oxidierten Proben wird Eisen wahrscheinlich als Fe^{4+} vorliegen. Ob Eisen in reduzierten Proben auch als Fe^{2+} vorkommt, kann mit der ESR-Spektroskopie nicht eindeutig beantwortet werden.

4.5 Schlußfolgerungen

Ce^{3+} in CeO_2 ist bei Temperaturen $T \geq 77$ K nicht mit Hilfe der ESR-Spektroskopie zu beobachten. Grund dafür ist die gute Ankopplung an die thermischen Gitterschwingungen und den damit verbundenen kurzen Relaxationszeiten. Geht man vom Gleichgewicht (4.3) aus, läßt sich als Folge die Stöchiometrie von CeO_2 nicht anhand von intrinsischen Defekten in-situ verfolgen.

Gadolinium ist in CeO_2 häufig schon als Verunreinigung enthalten und liegt unabhängig von den Temperaturbedingungen immer als Gd^{3+} auf regulären Kationenplätzen vor.

In stark reduzierten Proben besetzt Mangan axiale und kubische Plätze. Die axialen Plätze entstehen durch Assoziation einer Sauerstoff-Leerstelle. In oxidierten Proben liegen Mn^{2+} und Mn^{3+} in kubischer Umgebung vor. Das Verhältnis hängt vom Grad der Oxidation ab.

Die Dotierung mit Chrom führt in ESR-Untersuchungen zu Signal A. Obwohl die Wechselwirkung mit dem ^{53}Cr -Isotop in den Pulverspektren nicht nachgewiesen werden kann, ist die Konzentrationsabhängigkeit bis zu Konzentrationen, die weit über Verunreinigungsniveau liegen, eindeutig. Die deutliche Linienverbreiterung bei relativ geringen Konzentrationen deutet auf eine sehr geringe Löslichkeit von Chrom in CeO_2 . In oxidierten Proben liegt Chrom 5-wertig vor. Durch starkes Reduzieren wechselt Chrom in Koordination mit einer Anionenleerstelle die Valenz zu 3-wertig. Ob ein Teil des Chroms auch 4-wertig vorliegt, können die ESR-Untersuchungen nicht beantworten. Die Intensität des Cr(V) -Signals ist vom Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} abhängig. Die schnelle Relaxation nach P_{O_2} -Sprüngen demonstriert schnellen Sauerstoffaustausch mit der Gasphase. Wahrscheinlich wechselwirkt adsorbierter Sauerstoff direkt mit dicht an der Oberfläche liegenden Cr-Ionen. Dies bestätigt die geringe Löslichkeit.

Titan liegt wahrscheinlich auch in stark reduzierten Proben immer als Ti^{4+} vor. Dies deutet daraufhin, daß Ti^{3+} in dieser Matrix energiereicher als Ce^{3+} ist.

Eisen liegt wahrscheinlich überwiegend als Fe^{4+} vor. In reduzierten Proben kann Fe^{3+} mit assoziierten Sauerstoffleerstellen beobachtet werden. Genauere Aussagen über die Valenz von Eisen ließen sich wahrscheinlich für höher dotierte (einige %) Proben mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie erhalten. Voraussetzung wäre dabei natürlich eine entsprechende Löslichkeit in CeO_2 .

Kapitel 5

ZrO₂

Stabilisiertes Zirkon(IV)oxid (SZ) ist ein stark fehlgeordnetes Material mit einer großen Anzahl an Sauerstoffleerstellen. Es existieren zahlreiche technische Keramiken dieses Materials. Durch die Stabilisierung der kubischen Phase werden Phasenübergänge bei Temperaturveränderungen vermieden, wodurch verbesserte thermomechanische Eigenschaften erreicht werden. Die hohe Ionenleitfähigkeit wird in Anwendungen von ZrO₂ in Sauerstoffsensoren, in Sauerstoffpumpen zum Einstellen niedriger Partialdrücke und in Hochtemperatur-Brennstoffzellen ausgenutzt. Bei letzteren kommt das Material sowohl als Elektrolyt, als auch (nach geeigneter Dotierung) als Anode in Frage. Diese Anoden enthalten z.B. bis zu 15 mol% Titan, wodurch eine gute elektronische n-Leitfähigkeit erzielt wird. Die Zugabe von einigen Prozent Titan zu yttriumstabilisiertem Zirkondioxid produziert als Nebeneffekt auch einen bemerkenswerten Volumeneffekt: Bei Reduktion bei erhöhten Temperaturen tritt eine Volumenverkleinerung [45] auf. Der gleiche Effekt wird für LaCr_{1-x}Ti_xO₃ erreicht [65,66]. Im allgemeinen erwartet man bei Reduktion von Kationen eher das gegenteilige Verhalten, da der Ionenradius anwächst und die Anionenleerstellen die Abschirmung zwischen 2 Kationen verringern. Einen positiven Ausdehnungskoeffizienten kann man z.B. auch für fortschreitende Reduktion bei CeO₂ beobachten. Erste Überlegungen begründen das ungewöhnliche Verhalten der Ti-dotierten Materialien durch die Reduktion von Ti⁴⁺ zu Ti³⁺. Dieser Valenzwechsel soll durch ESR-Spektroskopie bestätigt werden. Falls möglich sollen auch Aussagen über die lokale Umgebung des Ti³⁺ getroffen werden.

5.1 Kristallstruktur

Unter den verschiedenen festen Phasen von ZrO_2 soll nur die zu CeO_2 isomorphe mit kubischer Fluoritstruktur betrachtet werden. Diese ist bei reinem ZrO_2 nur bei Temperaturen oberhalb 2400°C stabil. Durch Leerstellen im Anionenteilgitter kann die kubische Struktur jedoch stabilisiert werden. Die Anionenleerstellen werden durch den substitutiven Einbau von niedervalenten Kationen realisiert. In den meisten Fällen werden hierfür Yttrium(III) (YSZ, **Y**ttrium **s**tabilised **Z**irconia) oder Calcium(II) (CaSZ, (**C**alcium **s**tabilised **Z**irconia) verwendet. Eine alternative Stabilisierung besteht in der Zugabe von CeO_2 . Da Cer und Zirkonium in diesem Fall homovalent sind, werden keine Sauerstoffleerstellen zur Ladungskompensation benötigt. Die Substitution mit Cer-Kationen führt allerdings erst ab 60% Cergehalt zur Stabilisierung der kubischen Phase. Den Stabilitätsbereich von kubischem ZrO_2 für die Dotierung mit Y_2O_3 und CeO_2 verdeutlicht Abbildung 5.1.

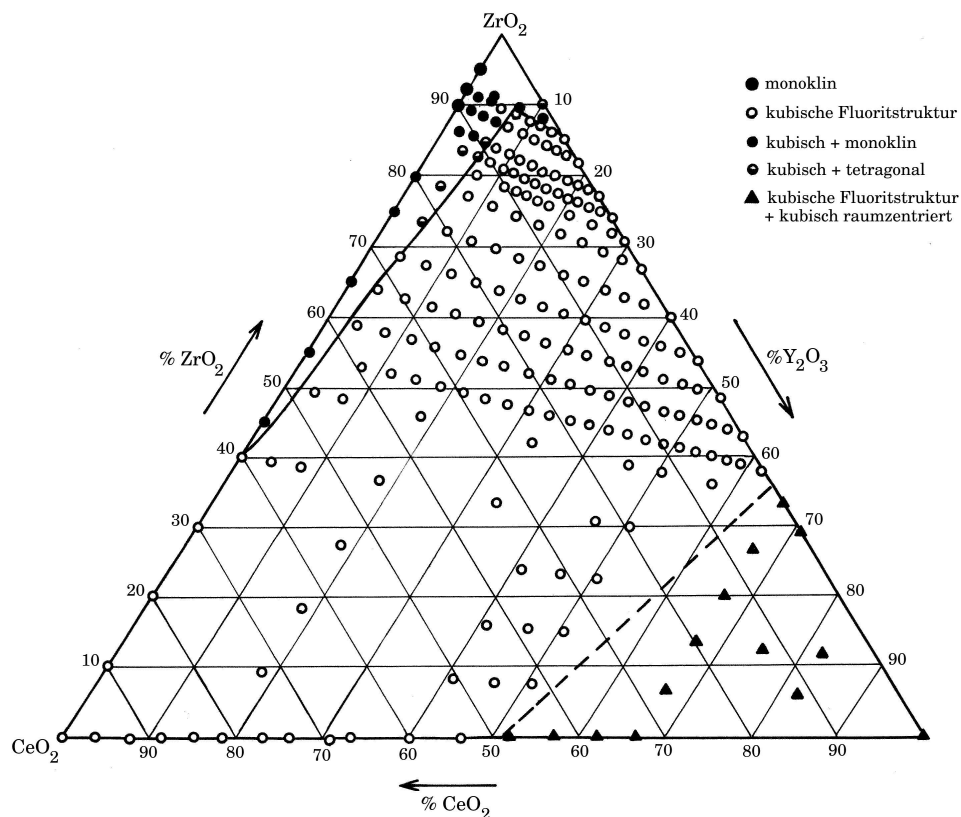


Abbildung 5.1: Phasendiagramm von ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 (nach Forestier *et al.* [67]).

5.2 Ergebnisse bisheriger ESR-Untersuchungen an ZrO_2

Wie im Fall des CeO_2 existieren auch zu ZrO_2 zahlreiche Veröffentlichungen [62, 68–78] zur ESR-Spektroskopie an diesem Material. Auch hier besteht die Motivation, innere elektronische Defekte zu analysieren. Analog zum CeO_2 tritt in vielen Fällen ein axiales ESR-Signal mit $g_{\perp} = 1.989$ und $g_{\parallel} = 1.852$ auf (z.B. [69]), über dessen Zuordnung keine eindeutige Lehrmeinung existiert. Neben der Ansicht, daß dieses Signal Zr^{3+} zuzuordnen ist [73, 79] spielen Verunreinigungen, namentlich Ti^{3+} , als mögliche Signalquellen die wichtigste Rolle [72, 76]. Die Tatsache, daß keine Hyperfeinwechselwirkung detektiert wird, schließt einige Ionen wie z.B. Nb^{4+} (^{93}Nb , $I = 9/2$, 100% Häufigkeit) aus der Diskussion aus. Die natürliche Häufigkeit der kernspinbehafteten Isotope ^{47}Ti ($I = 5/2$) und ^{49}Ti ($I = 7/2$) beträgt jedoch nur 7,4 respektive 5,4%. Da somit selbst bei identischer Hyperfeinwechselwirkung der beiden Isotope die Intensität der aufgespaltenen Linien nur auf 2% $((7,4\% + 5,4\%) \times (2I + 1)^{-1})$ der Intensität der Hauptlinie kommen würde, wäre es möglich, daß diese Signale nicht aufgelöst werden können. Analog liegt der Fall bei dem Kernspin tragenden Isotop ^{91}Zr ($I = 5/2$) mit einer natürlichen Häufigkeit von 11,2%.

5.3 Probenpräparation

Ziel war die Synthese einer Reihe von stabilisierten Zirkondioxiden mit unterschiedlichem Chromgehalt. Es wurden sowohl durch Zugabe von 12 mol% Y_2O_3 stabilisiertes $\text{Y}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{O}_2$ hergestellt als auch $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$. Da die Kationenbeweglichkeit in diesen Materialien bis zu hohen Temperaturen sehr gering bleibt, wurde ein naßchemisches Verfahren angewandt: In wäßriger Lösung wurden Ammoniumcer(IV)-nitrat und Zirkon(IV)-oxidnitrat im gewünschten Verhältnis gemischt. Unter Rühren wurde Chrom(III)-nitrat Lösung bekannter Konzentration durch Tropfen hinzugefügt. Nach 30 min Rühren wird mit 20 ml 25%-igem Ammoniak ausgefällt. Es ergibt sich ein leuchtend gelber Niederschlag, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit reichlich Wasser gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird danach im Ofen an Luft bei 1300 °C calciniert.

Darüberhinaus stammte eine hier untersuchte Probe aus einer Kooperation mit

dem Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des Forschungszentrums Jülich. Diese Probe hatte die Zusammensetzung $\text{Y}_{0,25}\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ und wurde mittels Koprezipitation hergestellt. Eine genauere Beschreibung findet sich bei Tietz *et al.* [80].

5.4 Experimente

5.4.1 ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$

In dem mit Cerdioxid stabilisierten $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ führte die Dotierung mit 50-200 ppm Cr zu einem intensiven Signal, das dem in CeO_2 beobachteten sehr ähnlich ist. Das Pulverspektrum besteht in erster Linie aus einem axialen Signal, das bei Raumtemperatur mit den Parametern $g_{\perp} = 1.964$ und $g_{\parallel} = 1.943$ beschrieben werden kann. Die Linienbreite ist leicht orientierungsabhängig: $\Delta B_{\perp} = 0,75$ mT, $\Delta B_{\parallel} = 0,95$ mT. Abbildung 5.2 zeigt das ESR-Spektrum von mit 100 ppm Chrom dotiertem $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ bei Raumtemperatur im Vergleich mit dem nach oben genannten Parametern berechneten Spektrum. Die geringen Abweichungen zwischen den Spektren sind zum einen auf Mn- und Gd-Verunreinigungen des Pulvers, aber auch durch Untergrundsignale der Quarzteile im Hohlraumresonator des Spektrometers zu erklären.

Der Vergleich der mit verschiedenen Konzentrationen Chrom dotierten Proben zeigt, daß die Intensität des axialen Signals mit der Chromkonzentration zunimmt. Da die Linienbreite für Proben verschiedener Konzentration nahezu konstant ist, wurde die Amplitude der Linie bei $g = 1,964$ als Maß für die Spindichte herangezogen. Der Fehler, der hierbei durch Unterschiede in den Linienbreiten oder -formen entsteht wurde als geringer abgeschätzt, als der Fehler, der durch ungenaue Grundlinienkorrekturen bei einer zweifachen Integration auftritt. Anders als beim CeO_2 besteht für die $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ -Proben kein streng linearer Zusammenhang zwischen Cr-Dotierungskonzentration und Intensität des ESR-Signals (siehe Abbildung 5.3).

Es wurden auch in-situ Experimente mit Sprüngen des Sauerstoffpartialdrucks bei konstanter Temperatur durchgeführt. Im Gegensatz zu CeO_2 hatte aber der Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen bis zu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ keinen Einfluß auf die Spektren.

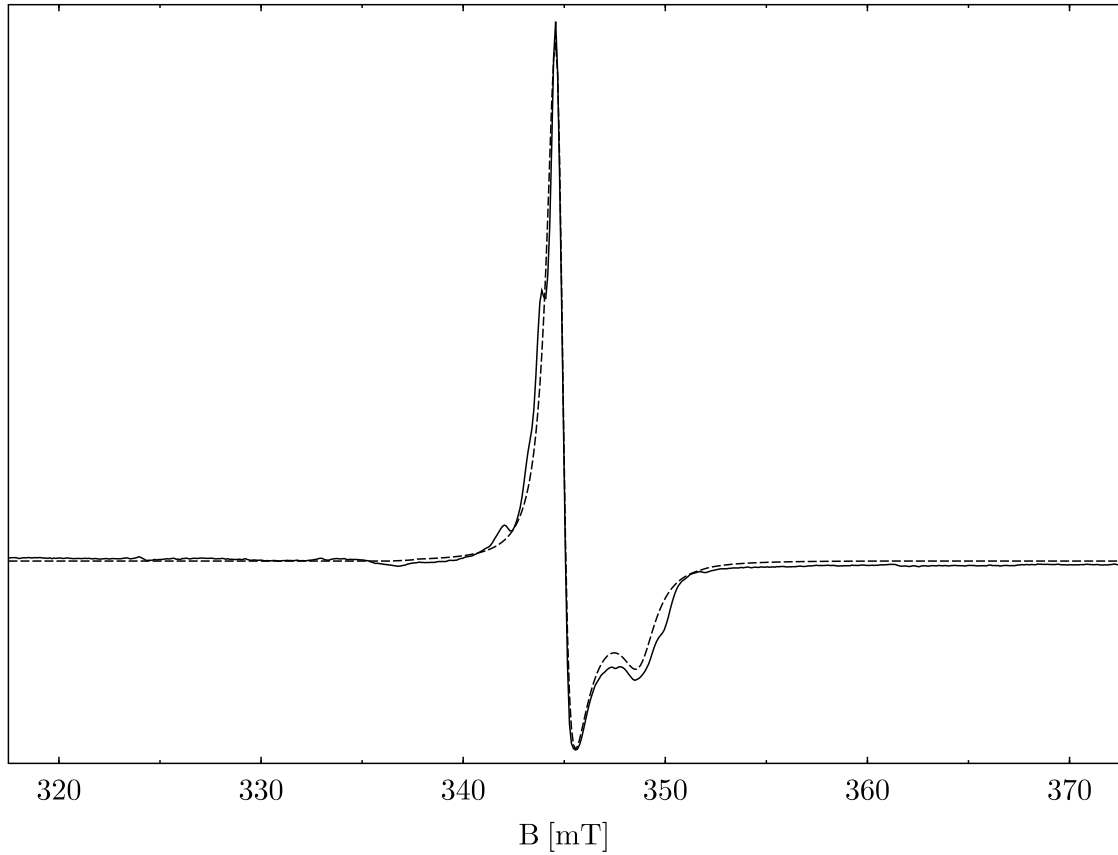


Abbildung 5.2: Axiales Spektrum von mit 100 ppm Cr dotiertem $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie zeigt das Experiment und die gestrichelte Linie die Simulation.

5.4.2 ESR-Untersuchungen an Cr-dotiertem $\text{Y}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{O}_2$

Auch in diesem Material führte die Dotierung mit 50-200 ppm Cr zu einem intensiven axialen ESR-Signal, das mit zunehmender Konzentration an Intensität gewinnt. Die Parameter für dieses Signal lauten $g_{\perp} = 1.975$ und $g_{\parallel} = 1.955$, sowie $\Delta B_{\perp} = 0,62$ mT und $\Delta B_{\parallel} = 0,94$ mT. Abbildung 5.4 zeigt auch hier den Vergleich zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum.

Wie bei dem Cer-stabilisierten ZrO_2 wurde auch für $\text{Y}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{O}_2$ in-situ ESR-Spektroskopie bei Temperaturen bis 500 °C durchgeführt. Wiederum war es nicht möglich, die Intensität des Chrom-Signals durch Variationen des Sauerstoffpartialdrucks zu verändern.

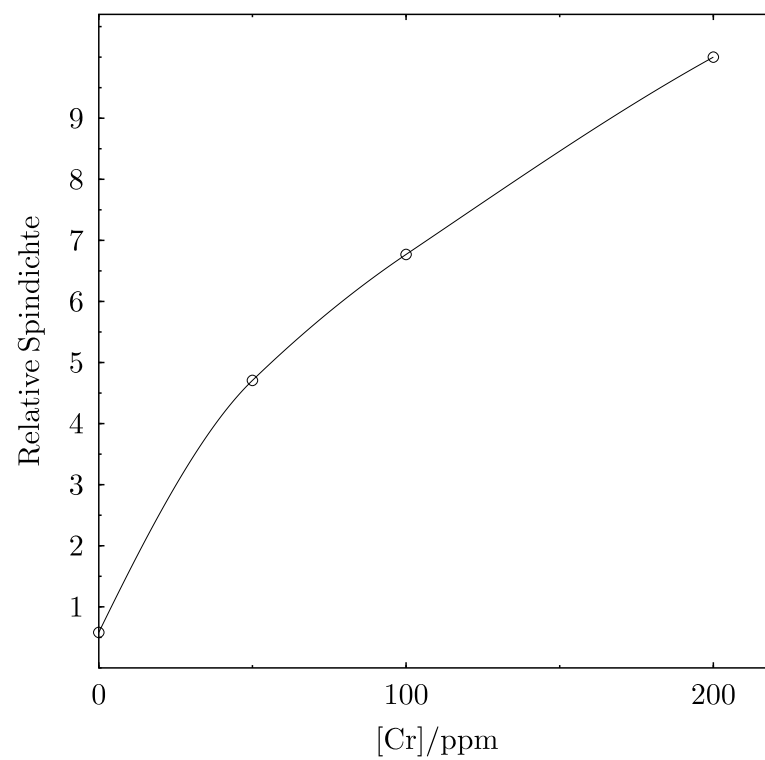


Abbildung 5.3: Relative Spindichte des axialen Signals bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration von Chrom für $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2:\text{Cr}$.

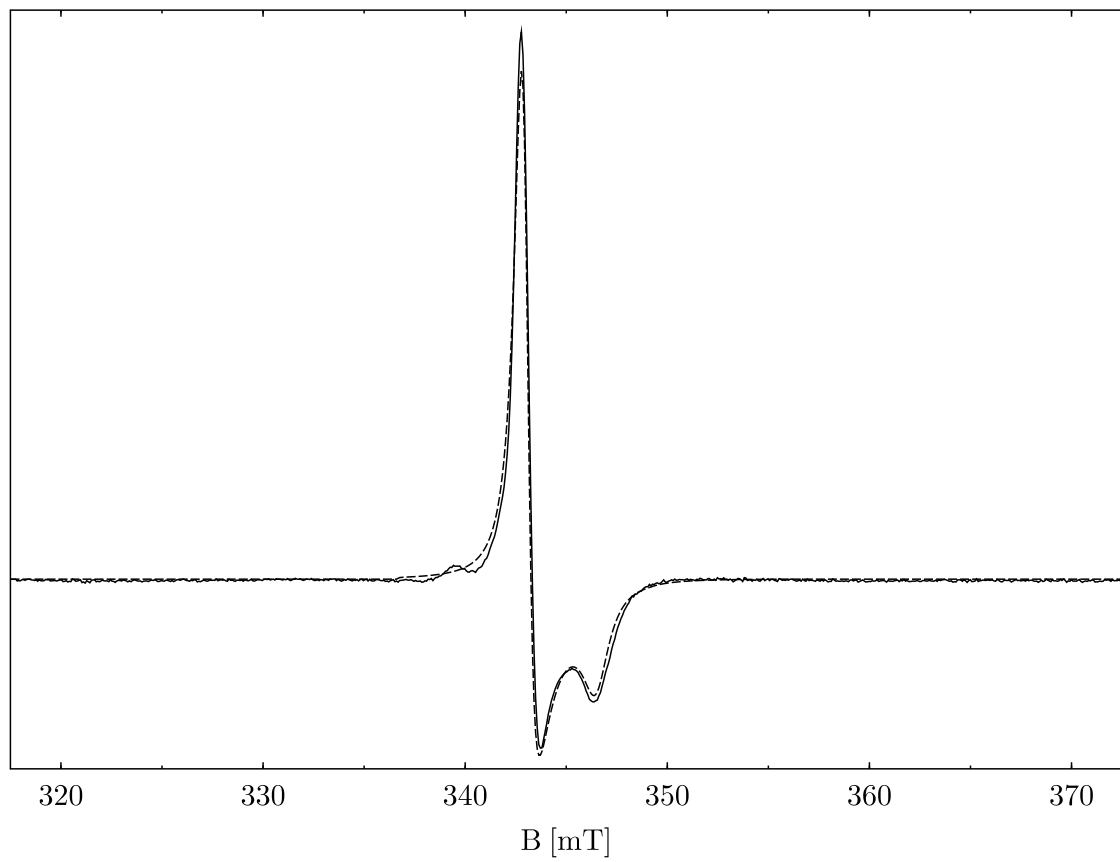


Abbildung 5.4: Axiales Spektrum von mit 50 ppm Cr dotiertem $\text{Y}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{O}_2$ bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie zeigt das Experiment und die gestrichelte Linie die Simulation.

5.4.3 ESR-Untersuchungen an $\text{Y}_{0,25}\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$

Die Probe $\text{Y}_{0,25}\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ wurde sowohl oxidiert (wie erhalten) als auch nach Reduktion gemessen. In dem oxidierten Material liegt das stärkste Signal bei $g = 4,3$. Das für 1 h bei 1000 °C in einer Ar/H₂-Mischung reduzierte Pulver zeigt bei Raumtemperatur ein ausgesprochen intensives Signal mit einem durchschnittlichen g -Faktor von $g = 1,92$. Wie später gezeigt wird, läßt sich dieses Signal Ti^{3+} zuordnen. Das Signal bei $g = 4,3$ kann in der reduzierten Probe nicht nachgewiesen werden. Die reduzierte Probe wurde zusätzlich bei Temperaturen zwischen 108 K und 400 K gemessen (siehe Abbildung 5.5). Gegenüber dem Raumtemperaturspektrum ist zu tieferen Temperaturen eine Linienformveränderung des Signals bei $g = 1,92$ zu beobachten. Wie bei dem ESR-Spektrum bei 108 K am besten zu erkennen, entsteht diese Linienformveränderung wahrscheinlich durch die Überlagerung mit einem zweiten Signal. Es läßt sich vermuten, daß dieses zweite Signal isotrop ist. Oberhalb von 150 K ist das isotrope Signal nicht mehr nachzuweisen. Auch das anisotrope Signal verliert mit zunehmender Temperatur rascher an Intensität, als es für Curie-Paramagnetismus zu erwarten ist. Die Linienbreite hingegen ändert sich nur geringfügig. Aus der Vermutung heraus, daß das Ti-Signal aus einer Überlagerung zweier Signale besteht, wovon eines nur bei tiefen Temperaturen sichtbar ist, wird eine Analyse zuerst von dem bei der zweithöchsten Temperatur von 380 K gemessenen Spektrum durchgeführt, in dem das anisotrope Signal dominiert. Bei der höchsten Temperatur von 400 K war die Intensität des Meßsignals gegenüber Hintergrundsignalen ungünstiger.

Das 380 K Spektrum läßt sich mit den Parametern $g_{\perp} = 1,966$ und $g_{\parallel} = 1,851$ beschreiben. Dabei muß aber erlaubt werden, daß die Linienbreite stark orientierungsabhängig ist. Für die Simulation wurden ein ΔB in x- und y-Richtung von 13 mT und in z-Richtung von 6 mT angenommen. Wie Abbildung 5.6 zeigt, wird ein Großteil des experimentellen Spektrums von der Simulation gut reproduziert. Die Abweichungen in den Ausläufern des Signals können sowohl von Resten des isotropen Signals mit großer Linienbreite als auch von nicht aufgelösten Resonanzen des experimentellen Aufbaus stammen.

Übernimmt man die für das anisotrope Signal bei hohen Temperaturen ermittelten Parameter und geht davon aus, daß diese auch bei den niedrigen Temperaturen gelten, läßt sich (nach geringen Anpassungen der Intensität) ein Differenzspektrum bei 108 K bestimmen. Dieses sollte dann dem isotropen Signal entsprechen, wenn

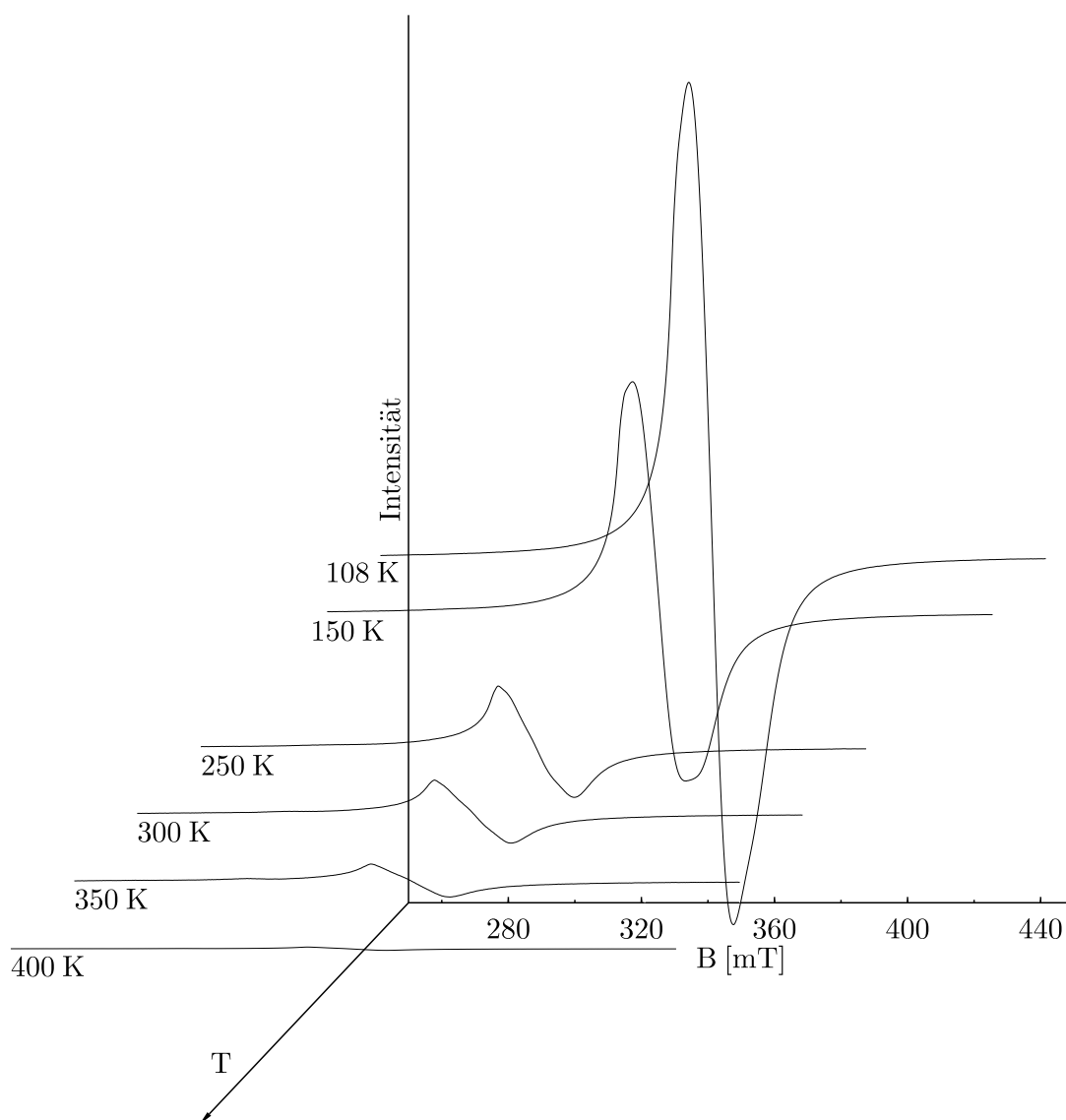


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von reduziertem $\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$.

das Gesamtspektrum nur aus der Summe der beiden Ti-Spektren gebildet wird. Das Differenzspektrum ist in Abbildung 5.7 zusammen mit einem berechneten isotropen Spektrum mit Lorentz-Linienform dargestellt.

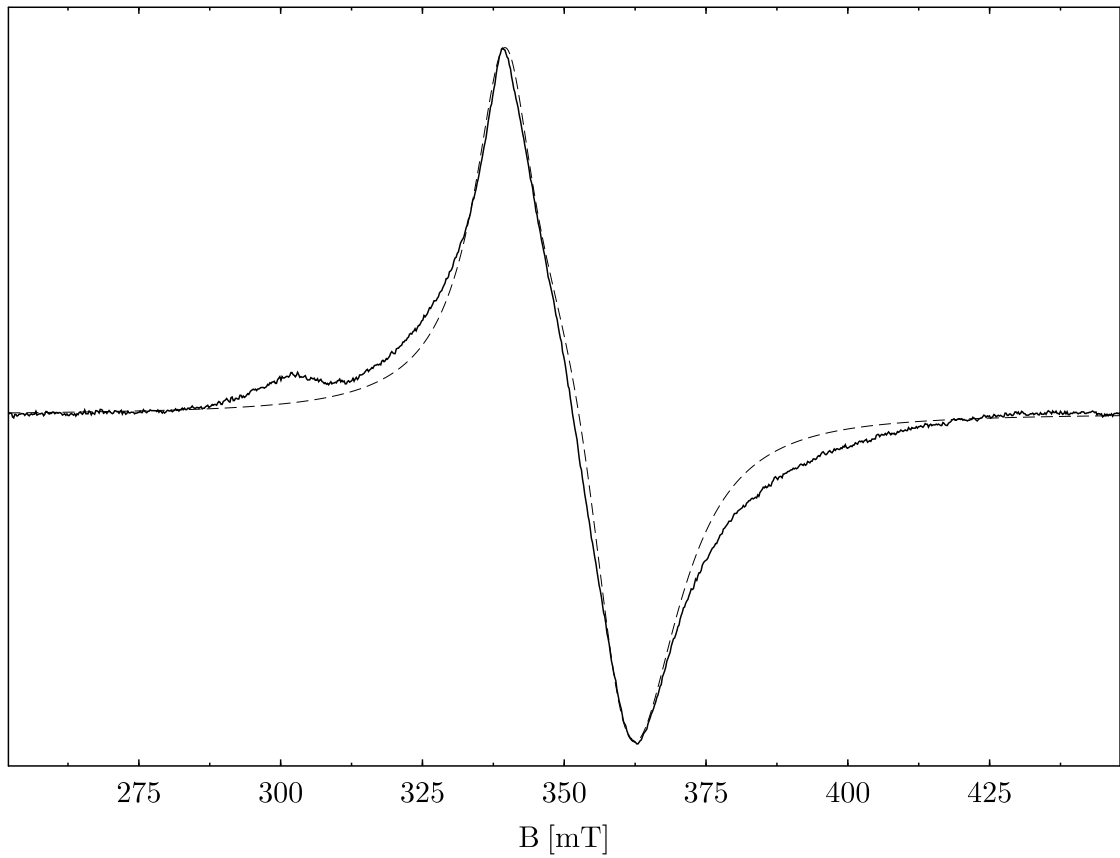


Abbildung 5.6: Axiales Spektrum von reduziertem $\text{Y}_{0,25}\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ bei 380 K. Die ausgezogene Linie stellt das experimentelle Spektrum und die durchbrochene Linie das berechnete Spektrum dar.

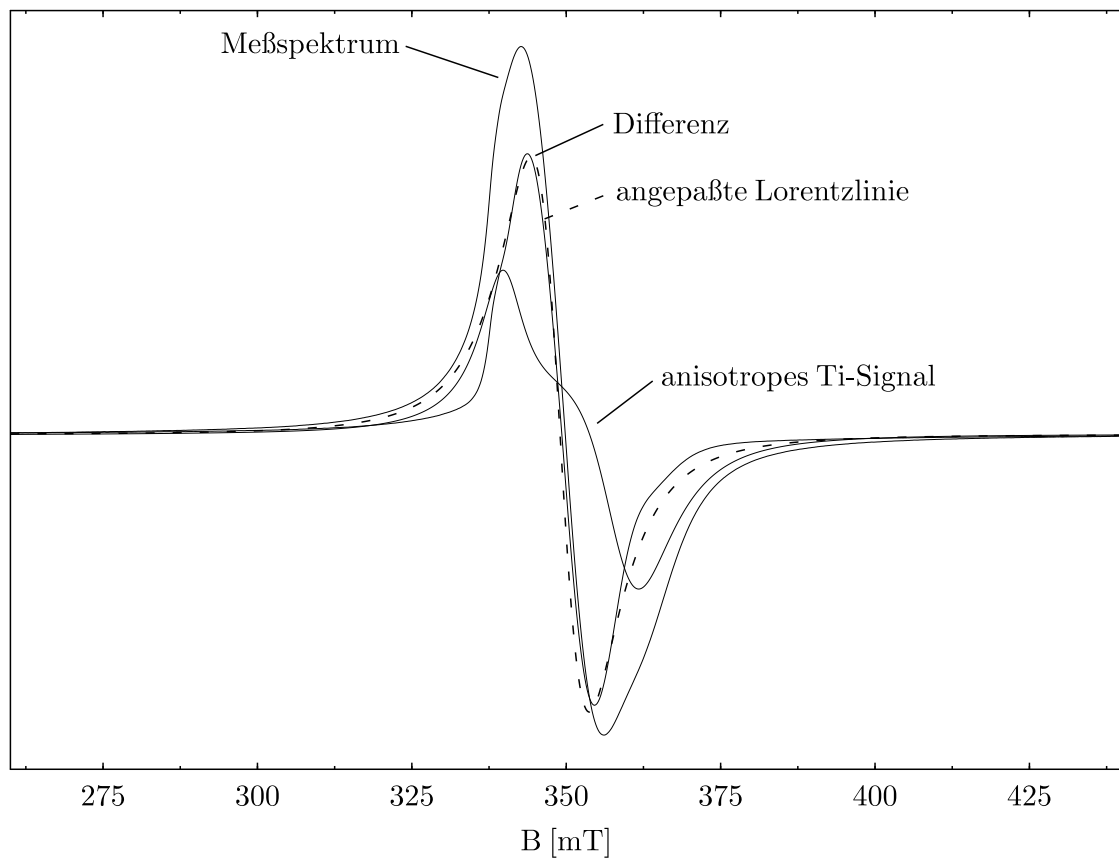


Abbildung 5.7: Die durchgezogenen Linien zeigen das ESR-Spektrum von reduziertem $\text{Y}_{0,25}\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2$ bei 108 K, des gerechneten anisotropen Ti-Signals, sowie der Differenz der beiden. Die gestrichelte Linie zeigt eine (unter der Annahme eines isotropen Signals) an das Differenzspektrum angepaßte Lorentzlinie.

5.5 Diskussion

In den Proben $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,24}\text{Zr}_{0,76}\text{O}_2$ wird das axiale ESR-Signal bei $g = 1,96$ durch die Cr-Dotierung hervorgerufen. Der Vergleich mit Werten für Ti^{3+} schließt eine Verwechslungsgefahr aus. Dies entspricht dem Bild beim CeO_2 . Die Intensität hängt zwar monoton, jedoch nicht linear von der Cr-Konzentration ab. Daraus läßt sich schließen, daß das Cr in mehreren Valenzen vorliegt. In dem oxidierten stabilisierten ZrO_2 läßt sich kein Signal bei $g = 3,9$ nachweisen, wie nach Literaturangaben [68] für Cr^{3+} in ESR-Pulverspektren von SZ zu erwarten wäre. Entsprechend der Diskussion bei CeO_2 , scheint dieses Signal zu Chrom auf einem Gitterplatz mit einer assoziierten Sauerstoffleerstelle und/oder einer starken Verzerrung der lokalen Umgebung durch den Jahn-Teller-Effekt zu gehören. In den hier gemessenen Proben liegt am wahrscheinlichsten Cr^{5+} in ebenfalls Jahn-Teller verzerrter Umgebung vor.

Das in der oxidierten YZTi-Probe beobachtete Signal bei $g = 4,3$ ist typisch für ein d^5 -Ion. Da keine Hyperfeinwechselwirkung beobachtet wird, läßt sich das Signal mit großer Wahrscheinlichkeit Fe^{3+} zuordnen. Das Fehlen dieses Signals in dem reduzierten Material ist eventuell auf einen Valenzwechsel zurückzuführen. Durch den sehr großen Intensitätsunterschied zum Ti-Signal wäre aber auch denkbar, daß das Eisen-Signal vorhanden aber nicht aufgelöst ist.

Das axiale ESR-Signal in reduziertem ZrO_2 wurde in der Literatur vielfach Zr^{3+} zugeordnet (z.B. [73]). Die neueren Untersuchungen gehen aber zumeist von Ti^{3+} aus [76, 81]. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß die Unterscheidung der beiden d^1 -Ionen mittels ESR-Spektroskopie sehr schwierig ist. Der Nachweis erfolgt in den erwähnten Publikationen nicht anhand der ESR-Parameter der Spektren, sondern über die Abhängigkeit der Intensität des Signals vom Ti-Gehalt der Proben. Ein weiteres Argument gegen Zr^{3+} liefern die Re-Oxidations Kinetiken von He *et al.* [82]. Diese Re-Oxidation von sehr stark reduziertem CaSZ liefert Hinweise, daß die Sauerstoffpartialdrücke, die mit Gasmischungen erreicht werden können, nicht zur Reduktion von Zr^{4+} ausreichen, sondern nur im Material enthaltene Verunreinigungen (wahrscheinlich Ti^{4+}) reduzieren oder Farbzentren erzeugen.

Die Temperaturabhängigkeit des isotropen Ti-Signals deutet darauf hin, daß Ti^{3+} in kubischer bzw. dynamisch gemittelter Umgebung nur bei $T < 150$ K zu beobachten ist. Der Grundzustand eines d^1 -Ions in kubischer Umgebung ist ein orbitales Dublett. Das hohe Bahnmoment führt zu kurzen Relaxationszeiten. Im allgemeinen

ist daher Ti^{3+} nur unterhalb 20 K mittels ESR-Spektroskopie zu beobachten [83]. Eine Verringerung der Symmetrie spaltet den Grundzustand auf und läßt ein orbitales Singulett als unterstes Niveau entstehen. Dieses Singulett hat längere Relaxationszeiten. Von dem $4d^1$ -Ion La^{2+} in CaF_2 wird angenommen [84], daß es oberhalb von 20 K von einem statischen in einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt übergeht, der zu einem isotropen (gemittelten) g-Faktor führt. Für das zu Ti^{3+} isoelektronische Sc^{2+} wird der Übergang von einem anisotropen in ein isotropes Spektrum in CaF_2 und SrF_2 schon bei etwa 5 K beobachtet [85, 86]. Wahrscheinlich ähnlich liegt der Fall für Ti^{3+} in CaF_2 [87]. Hier wird jedoch bis herab zu Temperaturen von $T = 2$ K nur ein isotropes Signal beobachtet.

Das axiale ESR-Signal wird Ti^{3+} auf einem Gitterplatz mit stark gestörter Symmetrie zugeordnet. Dieses Signal ist auch bei 400 K zu beobachten. Als Grund für die Reduktion der Symmetrie kommt in erster Linie eine benachbarte Sauerstoffleerstelle in Frage. Die Intensitätsabnahme des axialen ESR-Signals mit zunehmender Temperatur verläuft deutlich steiler als bei normalem Curie-Paramagnetismus. Die weitgehend konstante Linienbreite ist jedoch bis 400 K nicht Lebensdauer bestimmt, sondern resultiert aus einer Verteilung der Gitterlagen. Daraus läßt sich auf einen stark fehlgeordneten Kristall schließen. Auch mehrere Phasen wären denkbar. In ZrO_2 werden immer wieder Ordnungserscheinungen der Sauerstoffleerstellen diskutiert. Die Verkleinerung der ESR-Intensität könnte auch auf die Dissoziation der Leerstellen- Ti^{3+} -Komplexe zurückzuführen sein.

Die bisherigen Untersuchungen lassen einige Vermutungen zum eingangs erwähnten Volumeneffekt zu: Da das ESR-Signal von Ti^{3+} eine deutliche Anisotropie zeigt, ist es nicht anzunehmen, daß sich die Elektronen frei in einem 3d-Band bewegen. Dies wird durch die Leitfähigkeitsuntersuchungen an YZTi von Swider und Worrell [81] bestätigt, die Hopping-Leitung nahelegen. Man könnte vermuten, daß die unteren Zustände des Leitungsbandes durch die Bandverbreiterung bei kleinerem Atomabstand energetisch abgesenkt werden und dadurch das kleinere Volumen stabilisieren. Auf der anderen Seite entspricht das Ti-3d-Band nach einfacher Molekülorbital-Betrachtung einem antibindenden Orbital, das bei kürzerem Atomabstand energetisch angehoben würde. So ist fraglich, welcher Effekt überwiegt. Zum anderen ist in diesem Bild nicht ersichtlich weshalb reduziertes CeO_2 mit ähnlichen Leitmechanismen eine Volumenvergrößerung zeigt [88]. Ein anderer attraktiver Effekt könnte durch eine antiferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Ti^{3+} -Ionen ent-

stehen. Swider und Worrell [81] haben ein schwaches ESR-Signal einem entsprechenden Ti^{3+} - Ti^{3+} Dimer zugeschrieben. Ein solches Signal konnte in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet werden und scheint mehr die Ausnahme, denn die Regel darzustellen. Damit scheidet diese Kopplung aus der Diskussion auch aus. Die für den Moment plausibelste Erklärung folgt der Annahme des dynamischen Jahn-Teller-Effekts. Wenn die Bindung mit dem verkürzten Ionenabstand dynamisch zwischen allen Ti-Nachbarn umläuft, könnte sich im zeitlichen Mittel ein geschrumpfter Sauerstoffkäfig ergeben. Damit dies zu einer makroskopischen Volumenänderung führt, müssen Ti^{3+} -Ionen in hinreichender Konzentration vorliegen. Diese scheint hier mit 15% Ti aber gegeben. Das eingefangene $3d^1$ -Elektron könnte durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt infolge von Austauschwechselwirkungen mit Nachbar-Titanionen den kleineren Ionenabstand bewirken.

5.6 Schlußfolgerungen

Mit ESR-Messungen sind die Übergangsmetalle Cr, Fe und Ti in ZrO_2 nachzuweisen. Die Valenzen sind dabei nicht stabil, sondern lassen sich über die Sauerstoffaktivitäten einstellen, bei denen die Proben äquilibriert werden. Titan ist im oxidierten Kristall 4-wertig. Durch Reduktion geht ein zunehmender Anteil der Ionen in den 3-wertigen Zustand über. Eisen ist bei hoher Sauerstoffaktivität 3-wertig und läßt sich wahrscheinlich zu 2-wertigem Eisen reduzieren. Chrom liegt in den oxidierten Proben wahrscheinlich überwiegend 5-wertig vor. Die von der Cr-Konzentration nicht linear abhängige Intensität des ESR-Signals deutet an, daß noch andere nicht ESR-aktive Valenzen vorliegen. Dafür kommt vor allem Cr^{4+} in Frage. Die mit der Ti^{3+} Bildung korrelierte Volumenverkleinerung resultiert aus ESR-Sicht wahrscheinlich mit einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt, der die mittlere Bindungslänge verkürzt.

Kapitel 6

MgO

6.1 Kristallstruktur

Magnesiumoxid ist schon lange als diamagnetische Matrix hoher Symmetrie für ESR-Untersuchungen von paramagnetischen Sonden in kubischer Umgebung genutzt worden (z.B. [89]). Ausschlaggebend hierfür war vor allem die gute Verfügbarkeit von Einkristallen, deren Spektren mit geringem experimentellen Aufwand einen sehr guten Signal-Rausch-Abstand aufweisen. Vielfach ist die Auflösung der Spektren so gut, daß auch sehr schwache Wechselwirkungen beobachtet werden können. Die Elemente der Eisengruppe werden auch hier substitutiv auf Kationen- also Magnesiumplätzen eingebaut. In dem Natriumchloridgitter (siehe Abbildung 6.1) sind also die ESR-Sonden normalerweise von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. Auch für die Untersuchung von Farbzentren, bei denen sich das ungepaarte Elektron auf einer Anionenleerstelle, umgeben von einem Metalloctaeder befindet, stellt MgO eine Modellverbindung dar.

6.2 Chromdiffusion

Prinzipiell eignet sich die ESR-Spektroskopie sehr gut dazu, relative aber auch absolute Konzentrationen (letztere mit Einschränkungen) zu bestimmen. Führt man diese Konzentrationsbestimmung zeitabhängig durch, so lassen sich Kinetiken in quantitativer Weise untersuchen. Besonders im Bereich der Festkörper werden dadurch auch Diffusions-Experimente ermöglicht. Hier bietet sich aus zweierlei Hinsicht die Eindiffusion von Cr^{3+} in die MgO-Matrix an. Zum einen existieren hierzu von

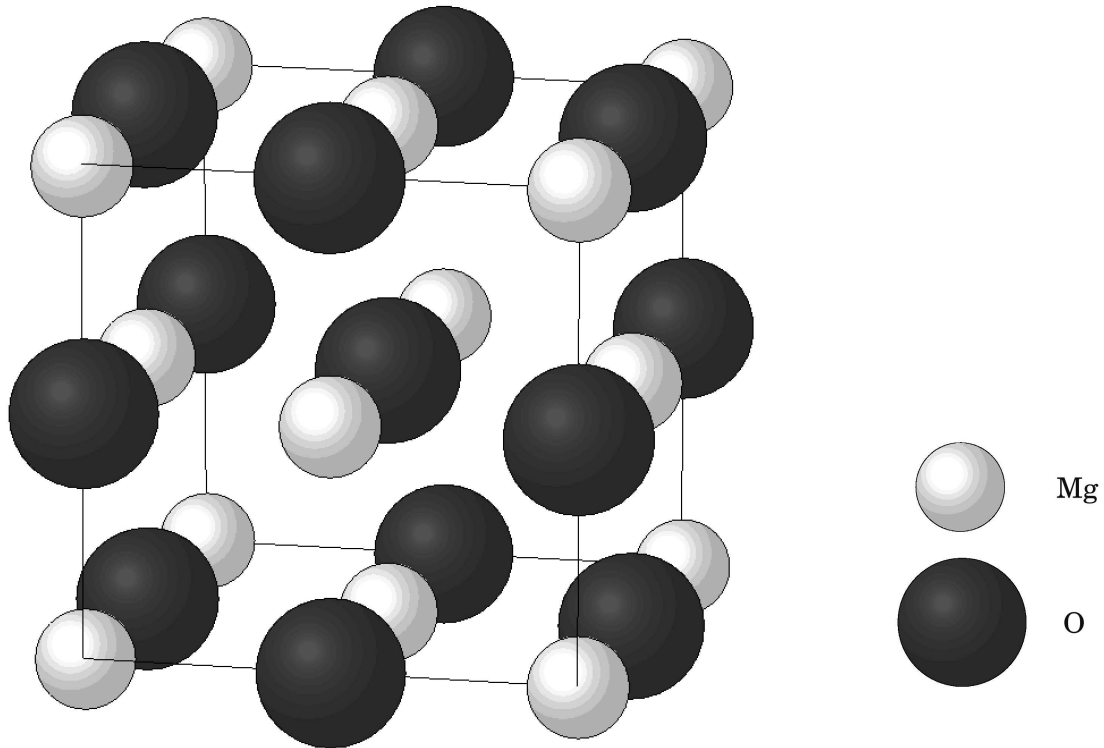


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von MgO. Die Struktur besteht aus zwei ineinandergestellten flächenzentrierten Teilgittern, wobei beide Ionensorten oktaedrisch koordiniert sind.

Weber *et al.* [90] Traceruntersuchungen an Einkristallen, die als Referenz verwendet werden können. Zum anderen läßt sich das ESR-Signal von Cr^{3+} in MgO auch bei Temperaturen bis zu 800 °C verfolgen, weshalb die ESR-Messungen in-situ erfolgen können.

6.3 Experimente und Ergebnisse

Es wurden sowohl Untersuchungen an Einkristallen als auch an MgO-Pulver durchgeführt. Der Vorteil der Einkristalluntersuchungen liegt in erster Linie darin, daß die Geometrie der Fläche, durch die Chrom in den Kristall eintreten kann, besser definiert ist. Pulver wiederum bieten mit ihrer großen Oberfläche die Gelegenheit, die Experimente in-situ durchzuführen, da die benötigte Beobachtungsdauer wesentlich kürzer ist.

Auf die Einkristalle, die in dünne Plättchen einer Stärke von ca. 200 μm gespalten bzw. gesägt waren, wurde eine Lösung, die Chromionen enthielt, getropft.

Da MgO in geringem Maße wasserlöslich ist, wurde DMSO (Dimethylsulfoxid) als Lösungsmittel verwendet. In erster Linie erfolgt dies, um zu verhindern, daß durch Lösungsprozesse, wenn auch nur in geringem Umfang, die Oberfläche der Kristalle aufgeraut und somit vergrößert würde. Nach dem Auftropfen auf den Kristall wurde die Lösung eingedampft. Dieser Prozeß wurde mehrfach wiederholt, um ein für die Dauer des Versuchs unerschöpfliches Reservoir an Cr-Ionen an der Oberfläche bereitzustellen. Danach wurde die Probe über einen Zeitraum von mehreren Tagen in einen Ofen gebracht. Die Temperatur betrug 1300 °C. Sowohl vor wie nach dem Tempern wurden ESR-Spektren aufgenommen. Es konnte dabei ein Intensitätswachstum der Cr-Signale festgestellt werden. Dieses Wachstum war jedoch ausgesprochen gering. Die selben Kristalle wurden dann erneut präpariert und für mehrere Tage auf 1300 °C gehalten. Ein weiteres Intensitätswachstum war nicht eindeutig nachweisbar. Wegen dieser auf unklaren Gründen basierenden Probleme wurde auf weitere Experimente an Einkristallen verzichtet.

Für die Pulvermessung wurden MgO und Cr₂O₃ im Molverhältnis 100:1 gemischt und die ESR-Probenkammer auf 800 °C vorgeheizt. In die meßbereite Apparatur wurde dann die Probe eingebracht. Abbildung 6.2 zeigt die zeitliche Entwicklung des ESR-Signals von Cr³⁺. Der Abfall zu Beginn der Messung ist wahrscheinlich auf ein Wandern der Grundlinie zurückzuführen. Die im Aufheizen befindliche Probe stört das empfindliche Gleichgewicht im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers. In dem Meßmodus mit konstantem Magnetfeld kann dieses Wandern der Grundlinie nicht kompensiert werden.

Es ist ad hoc nicht leicht zu entscheiden, welche Randbedingungen bei diesem Experiment gut erfüllt werden. Ein einfacher Ansatz beschreibt das Pulver als System von MgO-Würfeln gleicher Kantenlänge. Einige dieser Würfel haben Kontakt zu Cr₂O₃-Kristalliten. An den Kontaktflächen soll die Diffusion als eindimensionales Phänomen stattfinden. Diese Annahme beruht auf dem Mischungsverhältnis, das die gleichzeitige Bedeckung eines MgO-Würfels von mehreren Seiten unwahrscheinlich macht. Die Kontaktfläche soll eine konstante Cr-Konzentration aufweisen. Solange das Cr₂O₃ noch nicht verbraucht ist, ist diese Annahme sicherlich gut erfüllt. Die Gesamtmenge der in das MgO eindiffundierten Cr-Ionen ist dem ESR-Signal proportional. Es wird weiter vorausgesetzt, daß die lokalen Cr-Konzentrationen im MgO klein genug sind, um eine gegenseitige Beeinflussung der Cr-Ionen auszuschließen. Linieneitenmessungen ergaben zumindest keine merklichen Linienverbreiterungen, die

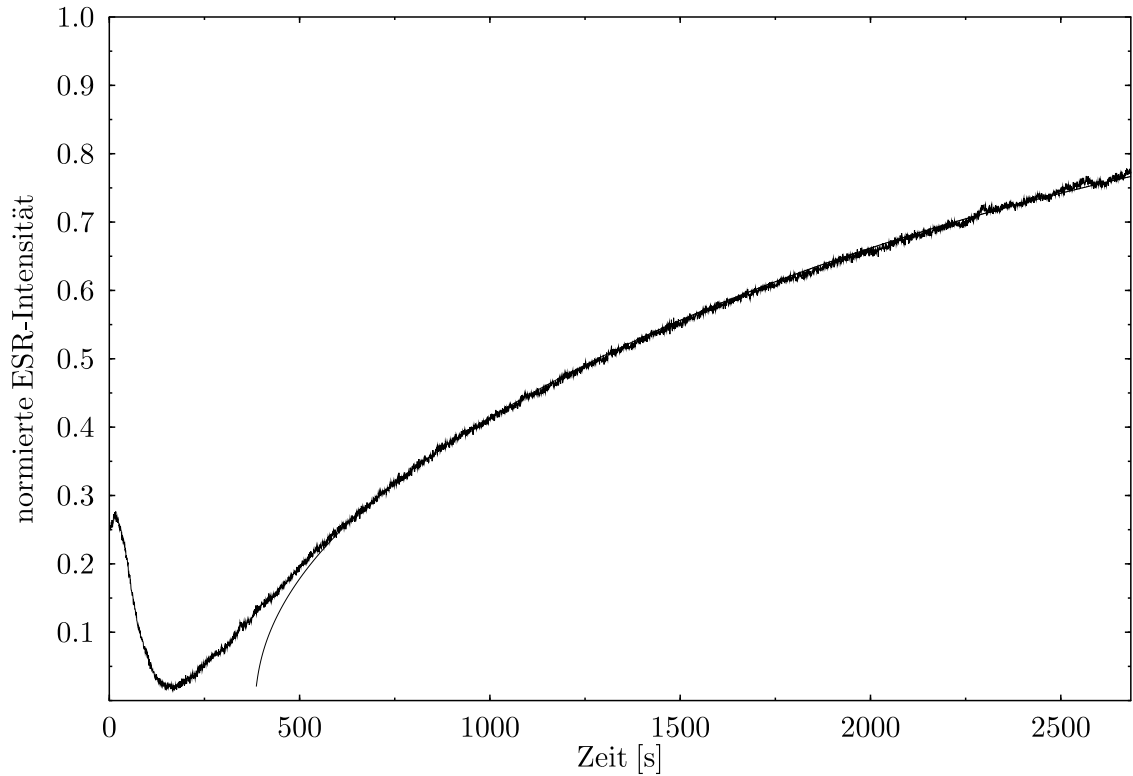


Abbildung 6.2: Kinetik der Diffusion von Cr^{3+} in MgO-Pulver bei 800 °C. Die ESR-Intensität ist proportional zur Gesamtmenge Cr^{3+} , die in die MgO-Matrix diffundiert ist. Die glatte Kurve ist nach Gleichung (6.1) an die Messung angepaßt.

die Proportionalität zwischen Amplitude des ESR-Signals und der Cr-Konzentration im MgO in Frage stellen würden. Weiterhin muß das gesamte Cr als Cr^{3+} vorliegen. Es liegen keine Hinweise auf andere stabile Cr-Valenzen vor. Darüberhinaus wurde vereinfachend angenommen, daß der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist. Dies setzt eine Konzentrationsunabhängigkeit des Assoziationsgrads von Cr^{3+} -Ionen und den ladungskompensierenden Mg-Leerstellen voraus.

Aus dem gewählten Ansatz ergibt sich für die normierte Gesamtmenge von in das MgO eindiffundiertem Cr^{3+} [91]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2} \quad (6.1)$$

Dabei ist l die Ausdehnung des Korns senkrecht zur Eintrittsfläche (in Diffusionsrichtung). In andere Richtungen soll keine Diffusion stattfinden. D ist der Diffusionskoeffizient und M_t die nach der Zeit t eindiffundierte Substanzmenge.

Diese Funktion wurde bis zum 10. Glied der Summe mit Hilfe des Computer-

programms *MathCad 6.0* berechnet. Die Berechnung zeigt, daß die Summenglieder schon ab $n = 2$ vernachlässigbar klein werden. Die mittlere Größe der Körner wurde nach lichtmikroskopischen Betrachtungen (grob) zu $l = 1 \mu\text{m}$ abgeschätzt. M_∞ wurde, ebenso wie eine Verschiebung entlang der Zeitachse, per Hand an die Meßkurve angepaßt (siehe Abbildung 6.2). Aus dieser Anpassung ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D = 5,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Weber *et al.* [90] geben die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zwischen 1300 und 1500 °C an. Daraus läßt sich für 800 °C ein Wert von $D = 5,26 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ extrapolieren.

6.4 Diskussion

Die Einkristalluntersuchungen zeigten nur qualitativ den erwünschten Effekt. Die Diffusion erwies sich als zu langsam, um eine Intensitätskurve über der Zeit unter in-situ Bedingungen zu erstellen. Für die kurzen untersuchten Diffusionszeiten lagen die Intensitäten im Rahmen der Hintergrundsignale, zu denen auch ein Cr-Signal gehörte. Dadurch war die Reproduzierbarkeit eingeschränkt. Auf längere ex-situ Temperzeiten wurde verzichtet, da zum einen die in-situ Untersuchungen mehr im Mittelpunkt des Interesses standen und zum anderen das Experiment dem schon existierenden Tracerexperiment sehr ähnlich wäre.

Die Pulvermessungen liefern mit einigen vereinfachten Annahmen über die Geometrie des Diffusionsprozesses einen plausiblen Diffusionskoeffizienten. Auch der in-situ gemessene Verlauf und der berechnete Anstieg der Gesamtmenge Chrom stimmen gut überein und rechtfertigen die getroffenen Vereinfachungen. Zur Überprüfung der guten Übereinstimmung zwischen dem (extrapolierten) Tracerdiffusionskoeffizienten und dem aus den ESR-Messungen ermittelten Wert wären aber weitere Experimente mit besser definierten Korngrößen wünschenswert.

6.5 Schlußfolgerungen

Die Einkristalluntersuchungen sollten grundsätzlich in der Lage sein, eine angenäherte Kinetik ex-situ aufzuzeichnen. Für in-situ Messungen sind die erforderlichen Meßzeiten zu groß bzw. die Diffusionsraten zu klein.

Für die Untersuchung der Diffusion in Pulvern sind in-situ ESR-Untersuchungen eine geeignete Methode. Wichtig sind hierfür bekannte Randbedingungen

der Diffusionsgeometrie. Für 800 °C ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D = 5,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, der gut mit extrapolierten Ergebnissen der Tracerdiffusion an Einkristallen übereinstimmt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden ESR-Untersuchungen an den Oxiden BaTiO_3 , CeO_2 , ZrO_2 und MgO vorgestellt. Der Fokus lag dabei auf der Prüfung, inwiefern die Methode für in-situ Untersuchungen geeignet ist. Die Meßtemperaturen zur Untersuchung nichtstöchiometrischer Zustände dieser Oxide im thermodynamischen Gleichgewicht liegen typischerweise bei einigen 100 °C. Wie die Experimente gezeigt haben, ergibt sich hieraus die Einschränkung auf wenige paramagnetische Sonden in Festkörpern, die auch bei diesen Temperaturen gut zu detektierende Signale liefern. Dies sind im einzelnen: Die isoelektronischen Mn^{2+} und Fe^{3+} mit einer halbgefüllten 3d-Schale. Die d-Elektronen bilden einen S-Zustand mit geringer Spin-Gitter-Kopplung und langen Relaxationszeiten. Das gleiche gilt auch für Gd^{3+} mit einer halbgefüllten 4f-Schale. Das ebenfalls für Messungen bei erhöhten Temperaturen geeignete Cr^{3+} hat eine 3d³-Konfiguration. In oktaedrischer Umgebung ist der Grundzustand ein Bahn-Singulett ohne Bahnmoment. Die angeregten Zustände mit Bahnmomenten liegen meist energetisch weit über dem Grundzustand. Daraus resultiert wieder eine lange Relaxationszeit. Die 3d¹-Ionen Cr^{5+} und Ti^{3+} müssen auf einer Gitterlage geringer Symmetrie vorliegen, um bei höheren Temperaturen detektiert werden zu können. Die Symmetriereduktion bewirkt eine Aufspaltung der Zustände und führt wieder zu kleineren Spin-Bahn-Kopplungen. Freie Elektronen in Leitungsbändern und Farbzentren sind ebenfalls häufig geeignete Sonden, die ein Signal kleiner Linienbreite liefern.

Neben diesen Anwendungen, bei denen die ESR-Signale Informationen über den defektchemischen Zustand von Materialien liefern sollten, erweisen sich die paramagnetischen Sonden auch als geeignet, um fest-fest Phasenübergänge zu beobachten.

Hierbei wird die hohe Empfindlichkeit der Methode, die lokale Symmetrie der Sonden abzubilden, genutzt. Zuletzt konnte die Diffusion von paramagnetischen Fremdionen in einer diamagnetischen Matrix in-situ verfolgt werden. Experimentelle Einschränkungen ergeben sich nicht nur aus den Linienbreiten und der Auflösung der ESR-Signale, sondern auch durch die maximal erzielbaren Temperaturen und die unter diesen Bedingungen realisierbaren Meßdauern. Der Betrieb der Hochtemperatureinheit des ESR-Spektrometers bei einer konstanten Temperatur von mehreren 100 °C ist nur über einige Stunden möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Carrette, K. A. Friedrich und U. Stimming, *Fuel Cells* **1**, 5 (2001).
- [2] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990, Kapitel 3,9.
- [3] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970, Kapitel 2.
- [4] Jr. C. P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996, Kapitel 12.
- [5] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
- [6] C. N. R. Rao und K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids: An Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1978, Kapitel 3.
- [7] A. J. Moulson und J. M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman & Hall, London, 1990, Kapitel 2.
- [8] C.-R. Song und H.-I. Yoo, *Phys. Rev. B* **61**, 3975 (2000).
- [9] G. H. Jonker, *Solid-State Electron.* **7**, 895 (1964).
- [10] P. Gerthsen, R. Groth, K. H. Härdtl, D. Heese und H. G. Reik, *Solid State Commun.* **3**, 1 (1965).
- [11] P. Gerthsen, R. Groth und K. H. Härdtl, *phys. stat. sol.* **11**, 303 (1965).
- [12] J. Daniels, K. H. Härdtl und R. Wernicke, *Philips techn. Rdsch.* **38**, 1 (1979).
- [13] W. Heywang, *Solid-State Electron.* **3**, 51 (1961).

- [14] W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc. **47**, 484 (1964).
- [15] K. Hayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara und T. Sakuma, J. Appl. Phys. **86**, 2909 (1999).
- [16] H. Ueoka, Ferroelectrics **7**, 351 (1974).
- [17] Y.-M. Chiang und T. Takagi, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3278 (1990).
- [18] S. B. Desu und E. C. Subbarao, Adv. Ceram. **1**, 189 (1981).
- [19] T. R. N. Kutty, L. G. Devi und P. Murugaraj, Mat. Res. Bull. **21**, 1093 (1986).
- [20] S. Jida und T. Miki, J. Appl. Phys. **80**, 5234 (1996).
- [21] T. Miki, A. Fujimoto und S. Jida, J. Appl. Phys. **83**, 1592 (1998).
- [22] H. Ikushima, J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 540 (1967).
- [23] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie III und W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997, Kapitel 4.
- [24] H. Ikushima, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1866 (1966).
- [25] K. A. Müller, W. Berlinger, K. W. Blazey und J. Albers, Solid State Commun. **61**, 21 (1987).
- [26] D.-K. Lee, H.-I. Yoo und K.-D. Becker, 2001 zur Veröffentlichung eingereicht bei Solid State Ionics.
- [27] H.-I. Yoo, C.-R. Song und D.-K. Lee, 2001 zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Electroceram.
- [28] T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 1626 (1963).
- [29] E. Siegel und K. A. Müller, Phys. Rev. B **20**, 3587 (1979).
- [30] K. A. Müller, W. Berlinger und J. Albers, Phys. Rev. B **32**, 5837 (1985).
- [31] R. N. Schwartz und B. A. Wechsler, Phys. Rev. B **48**, 7057 (1993).
- [32] V. V. Chekin, V. P. Romanov, B. I. Verkin und V. A. Bokov, Sov. Phys. JETP Lett. **2**, 117 (1965).

- [33] V. F. Belov und I. Z. Zheludev, Sov. Phys. JETP Lett. **6**, 287 (1967).
- [34] L. M. Eng, H.-J. Güntherodt, G. A. Schneider, U. Köpke und J. Muñoz Saldaña, Appl. Phys. Lett. **74**, 233 (1999).
- [35] Y. G. Wang, J. Dec und W. Kleemann, J. Appl. Phys. **84**, 6795 (1998).
- [36] A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin · New York, 1985, Kapitel 28.
- [37] R. Wernicke, Phys. Solid State **47**, 139 (1978).
- [38] B. Henderson, J. E. Wertz, T. P. P. Hall und R. D. Dowsing, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 107 (1971).
- [39] G. Brauer und U. Holtschmidt, Z. Anorg. Allgem. Chem. **265**, 105 (1951).
- [40] M. Ricken, J. Nölting und I. Riess, J. Solid State Chem. **54**, 89 (1984).
- [41] D. N. Belton und S. J. Schmieg, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2330 (1993).
- [42] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter und W. H. Weber, J. Appl. Phys. **76**, 2435 (1994).
- [43] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, C. Belver, J. C. Conesa und J. Soria, Catal. Lett. **65**, 197 (2000).
- [44] I.-S. Park, S.-J. Kim, B.-H. Lee und S. Park, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6426 (1997).
- [45] F. Tietz, in *Proc. 9th Cimtec-World Forum on New Materials: Symposium VII - Innovative Materials in Advanced Energy Technologies*, edited by P. Vincenzini, Volume 24, 61, Faenza (Italy), 1999, Techna Publishers S.r.l.
- [46] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963, Band 1.
- [47] P. Kofstad und A. Z. Hed, J. Am. Ceram. Soc. **50**, 681 (1967).
- [48] I. Riess, H. Janczikowski und J. Nölting, J. Appl. Phys. **61**, 4931 (1987).
- [49] M. Gideoni und M. Steinberg, J. Solid State Chem. **4**, 370 (1972).

- [50] E. Abi-Aad, A. Bennani, J. P. Bonnelle und A. Aboukaïs, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **91**, 99 (1995).
- [51] J. E. Wertz und J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Application*, McGraw-Hill, New York, 1972, Kapitel 12.
- [52] J. M. Baker, W. Hayes und D. A. Jones, Proc. Phys. Soc. **73**, 942 (1959).
- [53] A. A. Antipin, I. N. Kurkin, G. K. Chirkin und L. Ya. Shekun, Sov. Phys. Solid State **6**, 1590 (1965).
- [54] J. Prohaska, *Über den Einbau von Übergangsmetallionen in Oxide mit CaF_2 -Struktur*, Dissertation, Frankfurt am Main, 1989.
- [55] J. Prohaska, M. Trömel und H. Rager, Appl. Magn. Reson. **5**, 387 (1993).
- [56] M. M. Abraham, L. A. Boatner, C. B. Finch, E. J. Lee und R. A. Weeks, J. Phys. Chem. Solids **28**, 81 (1967).
- [57] E. Abi-Aad, R. Bechara, J. Grimblot und A. Aboukaïs, Chem. Mater. **5**, 793 (1993).
- [58] C. Oliva, L. Forni, A. M. Ezerets, I. E. Mukovozov und A. V. Vishniakov, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **94**, 587 (1998).
- [59] Y. M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki und H. L. Tuller, J. Electroceram. **1**, 7 (1997).
- [60] W. Low, Phys. Rev. **105**, 793 (1957).
- [61] B. Henderson und T. P. P. Hall, Proc. Phys. Soc. **90**, 511 (1967).
- [62] R. Alcalá, P. J. Alonso, V. M. Orera und H. W. den Hartog, Phys. Rev. B **32**, 4158 (1985).
- [63] J. Owen und J. H. M. Thornley, Rep. Prog. Phys. **29**, 675 (1966).
- [64] A. Lagendijk, R. J. Morel, M. Glasbeek und J. D. W. van Voorst, Chem. Phys. Lett. **12**, 518 (1972).
- [65] T. R. Armstrong, J. W. Stevenson, L. R. Pederson und P. E. J. Raney, J. Electrochem. Soc. **143**, 2919 (1996).

- [66] G. Pudmich, B. A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Zipprich und F. Tietz, *Solid State Ionics* **135**, 433 (2000).
- [67] M. Forestier, G. Robert, M. Caillet und C. Déportes, *Mat. Res. Bull.* **4**, 727 (1969).
- [68] P. J. Alonso, R. Alcalá, J. Casas-Gonzales, R. Cases und V. M. Orera, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 1185 (1989).
- [69] C. B. Azzoni und A. Paleari, *Phys. Rev. B* **40**, 6518 (1989).
- [70] C. B. Azzoni und A. Paleari, *Phys. Rev. B* **40**, 9333 (1989).
- [71] V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases und P. J. Alonso, *Phys. Rev. B* **42**, 9782 (1990).
- [72] R. Ben-Michael, D. S. Tannhauser und J. Genossar, *Phys. Rev. B* **43**, 7395 (1991).
- [73] C. B. Azzoni und A. Paleari, *Phys. Rev. B* **44**, 6858 (1991).
- [74] B.N. Mishra, S. V. Sharma, P. Chand und N. L. Shukla, *phys. stat. sol. (a)* **139**, 295 (1993).
- [75] H. Liu, L. Feng, X. Zhang und Q. Xue, *J. Phys. Chem.* **99**, 332 (1995).
- [76] R. I. Merino, V. M. Orera, E. E. Lomonova und S. Kh. Batygov, *Phys. Rev. B* **52**, 6150 (1995).
- [77] K. E. Swider und W. L. Worrell, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 961 (1995).
- [78] C. B. Azzoni und A. Paleari, *Phys. Rev. B* **53**, 5 (1996).
- [79] V. M. Orera, R. I. Merino und F. Peña, *Phys. Rev. B* **42**, 9782 (1990).
- [80] F. Tietz, W. Jungen, P. Lersch, M. Figaj, K. D. Becker und D. Skarmoutsos, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Chemistry of Materials*.
- [81] K. E. Swider und W. L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3706 (1996).
- [82] T. He, K. D. Becker und D. S. Tannhauser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 658 (1995).

- [83] J. W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance: An Introduction to Transition Group Ions in Crystals*, Iliffe Books, London, 1968, Kapitel 11.
- [84] W. Hayes und J. W. Twidell, Proc. Phys. Soc. **82**, 330 (1963).
- [85] U. T. Höchli und T. L. Estle, Phys. Rev. Lett. **18**, 128 (1967).
- [86] U. T. Höchli, Phys. Rev. **162**, 262 (1967).
- [87] W. Low und A. Rosenthal, Phys. Lett. **26**, 143 (1968).
- [88] G. Mogensen und M. Mogensen, Thermochim. Acta **214**, 47 (1993).
- [89] W. Low, Phys. Rev. **101**, 1827 (1956).
- [90] G. W. Weber, W. R. Bitler und V. S. Stubican, J. Phys. Chem. Solids **41**, 1355 (1980).
- [91] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, 1957, Kapitel 4.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. K. D. Becker herzlich für die interessante Aufgabenstellung und die vielfältige Unterstützung durch Anregungen, Ratschläge und Diskussionen danken.

Der gesamten AG Becker danke ich für die angenehme Zeit in ihrer Mitte und die stete Hilfsbereitschaft. Herrn Dr. S. Kipp danke ich besonders für wissenschaftliches und orthographisches Consulting, Frau Talk für Zeichnungen, Layoutberatung und Reiseorganisation. Ich danke den Ex-Praktikanten Benjamin Kniep, Oliver Bartels, Nina Griep-Raming und Marius Schrader für die nette Zusammenarbeit.

Der Institutssekretärin Frau Schäfer, der Institutswerkstatt, dem Glasbläsermeister Herrn Röthing, dem Elektroniker Herrn Sladeczek und der CTA Frau Gerke sei ebenfalls für ihre Hilfe herzlich gedankt.

Zum Schluß, weil es so schön zur Chronologie paßt, möchte ich Herrn Dr. L. Kukla für das Korrekturlesen der Arbeit danken.